ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

164. BAND, 6. HEFT

MIT 19 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juni 1933

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Otto Erbacher, Über die Natur der spontanen Abscheidung von Polonium auf Silber in verschiedenen Säuren. (Eingegangen am 6. 5. 33.)

Otto Erbacher und *Hans Käding*, Über das chemische Verhalten des Poloniums. (Eingegangen am 6. 5. 33.)

A. Schulze, Über strukturelle Besonderheiten beim Wismut und Antimon. (Eingegangen am 10. 5. 33.)

P. A. Thiessen und *E. Ehrlich*, Auffindung und Charakterisierung eines neuen Typus von Umwandlungen an Alkalisalzen höherer Fettsäuren. (Eingegangen am 10. 5. 33.)

P. A. Thiessen und *Eva Ehrlich*, Einfluss der Genotypie auf die Eigenschaften kolloidaler Zerteilungen fettsaurer Salze. (Eingegangen am 10. 5. 33.)

R. Mumbrauer, Erwiderung auf die vorstehenden Bemerkungen der Herren A. Ratner, P. Tolmatscheff und A. Polessitsky. (Eingegangen am 10. 5. 33.)

Per Ekwall, Die Leitfähigkeit alkylierter Ammoniumpikrate in wässeriger Lösung bei 0°, 25° und 90°. III. Über die Hydrolyse der untersuchten Salze. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 7. 3. 33.)

P. P. Kosakewitsch und *N. S. Kosakewitsch*, Oberflächenspannung und Komplexbildung in nichtwässerigen Salzlösungen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 4. 33.)

Gertrud Weiss und *F. F. Nord*, Kryolyse und Gasbeladung lyophiler Kolloide. 1. Teil. II. Mitteilung zum Mechanismus der Enzymwirkung. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 5. 33.)

M. Centnerszwer und *T. Trebaczkiewicz*, Über die Zusammensetzung und Dissoziation des Thalliumperoxyds. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 13. 5. 33.)

Robert Kremann und *Richard Riebl*, Die Ultraviolettabsorption binärer Flüssigkeitsgemische. 2. Mitteilung: Das System Allylsenföl-Piperidin in Äthanol. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 5. 33.)

Li Klemm, *Wilhelm Klemm* und *Günther Schiemann*, Die Mischbarkeit von aromatischen Halogenverbindungen im festen Zustande. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 4. 33.)

Otto Werner, Eine neue Methode zur Gewinnung hochkonzentrierter Emanationspräparate. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 4. 33.)

L. F. Audrieth, Über Solvosysteme chemischer Verbindungen. (Eingegangen am 18. 5. 33.)

Otto Erbacher, Über den Austausch zwischen Atomen und Ionen eines Metalls. (Eingegangen am 17. 5. 33.)

E. J. Birr, Anomale Elektrolyte. II. Die elektrische Leitfähigkeit von Jod und Jodverbindungen in Ketonen. (Eingegangen am 17. 5. 33.)

M. Barak und *Harold Hartley*, Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen ein—einwertiger Salze in Äthylalkohol. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 5. 33.)

Über das System Methylalkohol—Isobutylalkohol—Wasser.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 3. 33.)

Die Gleichgewichte zwischen Dampf und Flüssigkeit beim Sieden unter Atmosphärendruck und die Entmischung in zwei Flüssigkeiten wurden bestimmt. Spez. Gewicht und Brechungsexponent in den flüssigen Gemischen dienten als Grundlage hierfür. Die Verschiedenheit beim Sieden von Isobutylalkohol—Wasser-Gemischen wurde untersucht.

Eine Veröffentlichung über das System Methylalkohol—*n*-Butylalkohol—Wasser von Mueller, Pugsley und Ferguson[1]) ist die Veranlassung dafür, unsere Untersuchungen über das ähnliche System mit Isobutylalkohol statt *n*-Butylalkohol bekanntzugeben. Die Untersuchungen wurden im Forschungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie, Oppau, zu einem grösseren Teil gemeinsam mit Herrn Dr. Klippel bereits vor mehreren Jahren gemacht. In einigen Punkten gehen sie weiter als die der englischen Forscher über das ähnliche System.

Die binären Systeme.

Von den binären Systemen, die dem ternären System zugehören, sind die beiden mit Methylalkohol als einem Bestandteil die einfacheren. Beide zeigen eine einfache Siedekurve, die vom Siedepunkt des Methylalkohols ansteigt. Methylalkohol—Wasser ist begreiflicherweise mehrfach untersucht worden (Tammann[2]), Kuenen[3]), Lewis und Memphree[4])). Die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf, die beim Sieden zueinander gehören, ist angegeben von Hausbrand[5]) und Bredig und Bayer[6]).

Neuerdings ist von Puschin und Glacoleva das Schmelzdiagramm veröffentlicht[7]). Die Fig. 1 zeigt für Methylalkohol—Wasser

---

[1]) A. J. Mueller, L. J. Pugsley und J. B. Ferguson, J. physical Chem. **35**, 1214 bis 1327. 1931. [2]) G. Tammann, Wied. Ann. **32**, 683. 1886. [3]) J. C. Kuenen, Verdampfen und Verflüssigen. [4]) W. K. Lewis und E. V. Memphree, J. Am. chem. Soc. **46**, 1. 1924. [5]) Hausbrand, Rektifizierapparate, S. 113. [6]) G. Bredig, Z. physikal. Ch. **130**, 7. 1927. [7]) N. Puschin und Glacoleva, J. chem. Soc. London **1922**, 814.

die Siedepunkte mit den dazugehörigen Werten für die Zusammensetzung des Dampfes, wie sie sich in Gewichtsprozenten berechnen lassen, wenn man die von HAUSBRAND und BREDIG gefundenen Werte umrechnet. Hinzugenommen sind einige neu aufgenommene Siedepunkte, die in der Tabelle 1 vermerkt sind. Die gefundenen Werte ermöglichen es, glatte Kurven für Flüssigkeit und Dampf zu ziehen.

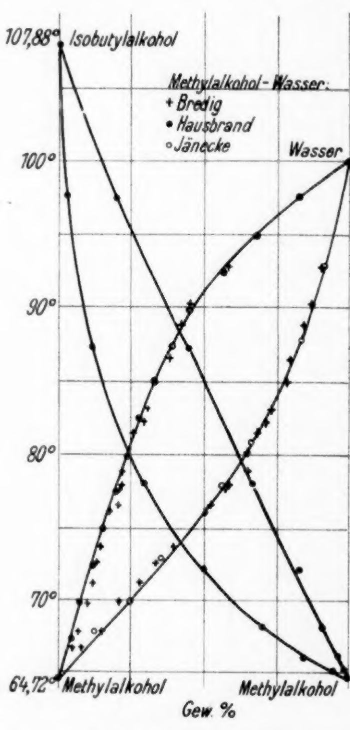


Fig. 1. Methylalkohol—Wasser und Methylalkohol—Isobutylalkohol bei 760 mm Druck.

Die Fig. 1 und Tabelle 3 enthalten auch für Methylalkohol—Isobutylalkohol die Werte, wie sie beim Sieden gefunden wurden. Die Zusammensetzung des Dampfes wurde nach dessen Kondensation festgestellt durch Bestimmung des spez. Gewichts und der Lichtbrechung mit Hilfe des ABBEschen Refraktometers. Das spez. Gewicht wurde mit einem Pyknometer gefunden. In den Tabellen 2 und 4 sind die betreffenden Werte enthalten.

Das dritte binäre System zeigt Entmischung im flüssigen Zustand. Es wurde mehrfach untersucht. ALEXEJEW[1]) bestimmte die Entmischungstemperatur bis zu dem kritischen Punkte[2]). Andere Bestimmungen wurden ausgeführt von YOUNG und FORTEY[3]), TIMMERMANS[4]) und KONOVALOW[5]). Am ausführlichsten wurde das System untersucht von MICHELS[6]).

Das System wurde von uns in einigen Punkten ergänzt. Die Entmischung wurde an mehreren Mischungen nochmals festgestellt. Tabelle 5 enthält die gefundenen Werte. Zur Feststellung wurden gewogene Mengen in zugeschmolzenen

[1]) W. ALEXEJEW, Wied. Ann. 28, 305. 1886. [2]) Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, Bd. I, S. 754. [3]) SYDNEY YOUNG und EMILY C. FORTEY, J. chem. Soc. London 81, 717 bis 739. 1902, referiert Z. physikal. Ch. 43, 122 bis 123. 1903. [4]) J. TIMMERMANS, Z. physikal. Ch. 58, 185. 1907. [5]) D. KONOVALOW, Wied. Ann. 14, 34. 1881. [6]) A. MICHELS, Akad. Amsterdam Versl. 31, 53. 1922. Arch. Néerland. 6, 127. 1922.

Tabelle 1.

Siedetemperaturen von Methylalkohol—Wasser.

Gew.% Wasser	91·8	83·6	65·3	45·4	35	24
Siedetemperatur	93	88	81	76	73	70

Tabelle 2. Methylalkohol—Wasser.

Gew.% CH_3OH	10	20	30	40	50
Dichte bei 15·56° (LANDOLT-BÖRNSTEIN)	0·9826	0·9681	0·9536	0·9351	0·9186
n_D, Brechungsexponent	1·3357	1·3385	1·3410	1·3427	1·3431

Gew.% CH_3OH	60	70	80	90	100
Dichte bei 15·56° (LANDOLT-BÖRNSTEIN)	0·8980	0·8749	0·8504	0·8240	0·7959
n_D, Brechungsexponent	1·3427	1·3412	1·3385	1·3344	1·3299

Tabelle 3. Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf beim Sieden von Methylalkohol—Isobutylalkohol.

Gew.% Methylalk.: Flüssigk.	5	15	30	50	70	85	95
„ „ : Dampf	21·0	45·8	67·0	84·0	91·0	96·5	99·0
Temperatur	97·5	87·3	78·0	72·0	68·1	66·0	65·1
Brechungsexponent des kondensierten Dampfes	1·3816	1·3633	1·3591	1·3401	1·3351	1·3317	1·3304

Tabelle 4. Isobutylalkohol—Methylalkohol.

Gew.% Isobutylalk.	100	54·48	24·55	0	46·44	25·75
Brechungsindex n_D	1·394	1·3644	1·3444	1·3287	1·3591	1·3461
Spez. Gew. bei 15°	0·8026	—	—	0·7910	—	0·7968

Gew.% Isobutylalk.	90	80	70	60	50
Brechungsindex n_D	1·388	1·382	1·375	1·368	1·362
Spez. Gew. bei 15°	—	—	—	—	—

Tabelle 5.

Entmischung von Wasser und Isobutylalkohol.

Gew.% Isobutylalkohol	81·7	57·8	49·1	26·7	20·7	17·5	16·3	10·6	8·0
Klärung des trüben Gem. oberhalb:	38·9°	126·4	132·8	133·0	130·6	127·7	126·7	108·0	90·4 u. unterh.
Trübung d. klaren Gem. unterhalb:	38·4°	126·5	132·4	133·0	130·3	127·6	126·7	107·7	90·4 u. oberh. 28·2°

kleinen Röhrchen erwärmt oder abgekühlt und die Temperatur beim Übergang trüber Gemische in klare und umgekehrt bestimmt. Die beiden so gefundenen Temperaturen wichen meistens nur wenig voneinander ab. Die Fig. 2 enthält die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

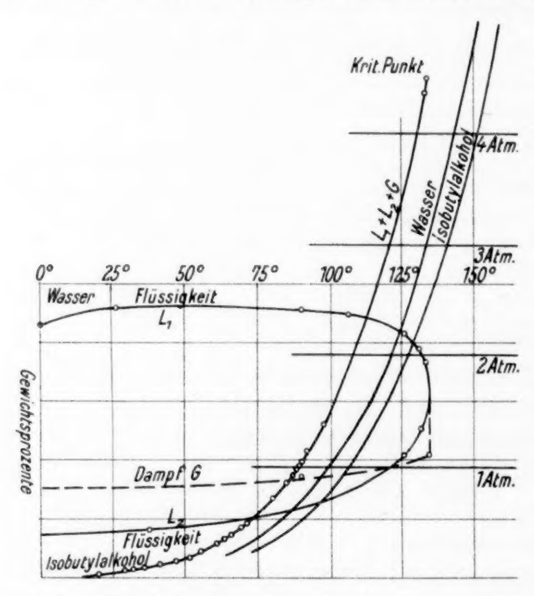


Fig. 2. Wasser—Isobutylalkohol. Gleichgewicht L_1-L_2-G; Dampfdruckkurven.

Bei höheren Temperaturen besteht ein kleiner Unterschied gegenüber früheren Beobachtungen. Das Maximum der Entmischung wurde um etwa 2° höher gefunden. Charakteristisch für die Entmischungskurve ist das Umbiegen an der Wasserseite bei niedrigeren Temperaturen, das auch früher schon beobachtet wurde. Auch die Brechungsexponenten in dem System wurden in den homogenen Flüssigkeiten bestimmt und in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6. Isobutylalkohol—Wasser.

Gew.% Isobutylalk. .		98	96	94	92	90	2	4	6	8
Brechungsexp. n_D . .	1·3	9666	9580	9536	9494	9342	3852	3762	3983	4201

Von Interesse ist im System besonders auch die Dampfdruckkurve des Gleichgewichts Flüssig—Flüssig—Gasförmig. Um diese zu ermitteln, wurden vier Teile Wasser mit sechs Teilen Isobutylalkohol

gemischt, das Gefäss mit flüssiger Luft gekühlt und vollständig evakuiert. Die Messung des Dampfdruckes erfolgte mit Hilfe eines Federmanometers in der üblichen Weise. Der Druck im Innern des Gefässes wurde durch äusseren Druck, der gemessen wurde, derart kompensiert, dass das Federmanometer auf Null stand. Die Tabelle 7

Tabelle 7. **Dampfdrucke im System Isobutylalkohol—Wasser bei Vorhandensein zweier Flüssigkeiten.**

Temp. °C	9·4	19·1	19·9	29·3	31·4	41·2	47·6	50·3	55·7
Druck mm	9·5	20·2	20·7	38·9	45·3	78·5	111·5	128·9	169·5

Temp. °C	60·2	60·6	70·5	65·6	71·2	75·4	80·3	85·3
Druck mm	214·4	213·5	344·0	269·8	349·5	425·2	525·3	647·8

Temp. °C	87·8	88·5	89·0	89·8	96·8	92·7	97·4	132·8
Druck mm	715·9	732·1	748·5	770·6	804·2	866·2	1036·6	3325·0

enthält die gefundenen Werte, die in Fig. 2 mit eingetragen sind. Sie stimmen mit den von MICHELS gefundenen Werten gut überein. Als Maximaldruck wurde von diesem bei 132·8° 3325 cm gleich 4·375 Atm. bestimmt. Die Dampfdruckkurve lässt sich mit guter Genauigkeit durch eine Formel

$$\log p = -\frac{3777{\cdot}5}{T} - 9{\cdot}6148 \log T + 37{\cdot}9111$$

wiedergeben.

Bei sich beschränkt mischenden Flüssigkeiten ist die Zusammensetzung des Dampfes, der sich mit ihnen im Gleichgewicht befindet, von besonderem Interesse. Zunächst ist für den Dampf das Mischungsverhältnis der Bestandteile beim Gleichgewicht mit beiden Flüssigkeiten festzustellen. Für die Siedetemperatur wurde es genau bestimmt. Zu dem Zweck wurden in einem Siedegefäss aus Quarz unter heftigem Rühren ein Gemisch beliebiger Zusammensetzung der beiden Flüssigkeiten zum Sieden gebracht, wobei der Druck durch einen Manostat auf 760 mm gehalten wurde. Bei 89·6° destillierte ein Gemisch über, das nach seiner Kondensation aus 249 cm³ oberer und 66·5 cm³ unterer Flüssigkeit bestand. Unter Benutzung der bekannten Zusammensetzung der im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeiten errechnete sich die Zusammensetzung des Dampfes zu 66·2% Isobutylalkohol und 33·8% Wasser. Der Dampf liegt also beim Sieden unter Atmosphärendruck in seiner Zusammensetzung zwischen den beiden Flüssigkeiten. Da der Dampf, der beim kritischen Druck und

kritischer Temperatur im Gleichgewicht mit der kritischen Flüssigkeit ist, nicht dieselbe Zusammensetzung hat wie diese, muss sich eine Kurve für die Zusammensetzung des Dampfes ergeben, welche bei höheren Temperaturen nicht mehr innerhalb des Gebiets der beiden Flüssigkeiten liegt. Bei 120° etwa findet, wie die Fig. 2 zeigt, ein Durchschneiden der Dampfkurve mit der einen der beiden Flüssigkeitskurven statt. Die durch den Schnittpunkt angegebene Flüssigkeit ist jetzt von gleicher Zusammensetzung wie der mit ihr im Gleichgewicht befindliche Dampf.

In dem System Isobutylalkohol—Wasser liegt der Siedepunkt beim Sieden der im Gleichgewicht befindlichen beiden Flüssigkeiten tiefer als die Siedetemperatur der einzelnen Bestandteile. Die Bestimmung der Zusammensetzung des Dampfes, der beim Sieden im Gleichgewicht mit nur einer Flüssigkeit ist, ist bei sich nicht mischenden Flüssigkeiten schwieriger, als bei solchen, die sich vollständig mischen. Um diese für ein solches System festzulegen, wird der Dampf aus einem siedenden Gemisch beider Flüssigkeiten überhitzt und dann durch die eine reine Flüssigkeit geschickt, wobei er sich mit dieser belädt. Der hierbei gebildete Dampf streicht durch eine Kupferspirale, die in einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wird. In ihr bildet sich unter teilweiser Kondensation ein Dampf, der abgeführt wird. Seine Zusammensetzung wird nach Kondensation bestimmt, indem die Flüssigkeitsmengen der beiden sich nicht mischenden Flüssigkeiten gemessen werden. Nach der Umrechnung bekommt man die Zusammensetzung des Dampfes für die Temperatur im Thermostat. Die Bestimmungen wurden mit Hilfe einer von Barbaudy[1]) vorgeschlagenen Apparatur bestimmt. In einem Glasballon von etwa 1 Liter Inhalt befinden sich die beiden gleichzeitig siedenden Flüssigkeiten. Der Dampf streicht über einen Überhitzer von 6 mm Rohrdurchmesser und 150 cm Rohrlänge und geht von diesem in einen Kupferballon von etwa 1 Liter Inhalt, indem er aus diesem Sättiger je nach dessen Füllung Wasser oder Isobutylalkohol aufnimmt, entsprechend dem Zweig der Kurven, den man bestimmen will. Die Temperatur dieses Sättigers wird mit Hilfe eines grossen Gefässes einigermassen konstant gehalten. Von hier geht der Dampf durch eine Kupferspirale von 10 mm Rohrdurchmesser und 4 mm Rohrlänge, die sich in einem elektrisch heizbaren und auf bestimmte

[1]) J. Barbaudy, Diss., Paris 1925.

Temperatur genau einstellbaren Thermostaten befindet. Weiter schliesst sich ein Kühler an, durch den die austretenden Dämpfe kondensiert werden. Durch Wechsel der Temperatur in dem Thermostaten lassen sich verschiedene Punkte der Dampfkurve bestimmen.

Tabelle 8. Dampfzusammensetzung beim Sieden im System Isobutylalkohol—Wasser bei 760 mm.

1. Wasserseite:							
Temperatur ° C . . .	90·5	91·0	92·0	92·1	93·0	94·3	95·3
Gew.% Isobutylalk.	62·1	59·5	56·8	56·5	52·0	44·2	39·5
2. Isobutylalkoholseite:							
Temperatur ° C . . .	91·0	93·5	96·4	94·7			
Gew.% Isobutylalk.	71·4	77·2	82·3	79·1			

Obere Schicht: 15°	0·8367 spez. Gew.	84·0 Gew.% Isobutylalkohol
Untere „ : 15°	0·9855 „ „	9·1 „ „
(LANDOLT-BÖRNSTEIN 1·454)		(MICHELS)

Die Untersuchung gliederte sich in zwei Teile, in die der wasserreichen und der isobutylreichen Gemische. Die Genauigkeit in der Feststellung der Zusammensetzung des Dampfes war an der Wasserseite grösser als an der anderen. In der Tabelle 8 sind die Ergebnisse wiedergegeben, die im unteren Teil der Fig. 3 dargestellt sind. Unter Benutzung der oben angegebenen Beziehungen in der Zusammensetzung des Dampfes beim Sieden der beiden Flüssigkeiten lässt sich auch für anderen Druck mit einiger Genauigkeit das Verhalten angeben. Von Interesse ist dieses besonders deswegen, weil bei Drucksteigerung die Zusammensetzung des Dampfes nach der Isobutylalkoholseite hin wandert. Die Fig. 3 enthält ein solches Diagramm, das für den Druck von 3000 mm aus den gefundenen Werten berechnet wurde. Die niedrigste Siedetemperatur ist hierbei nicht mehr die, bei der die beiden Flüssigkeiten sieden, sondern es gibt eine isobutylalkoholreichere Flüssigkeit mit einer ein-

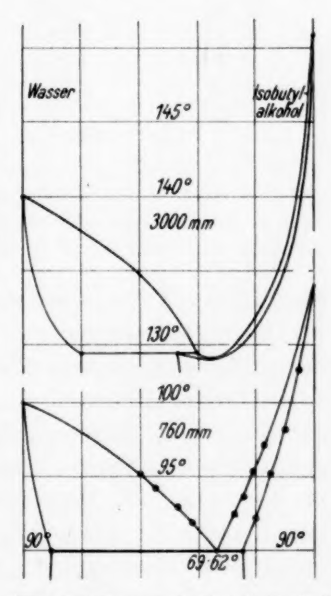


Fig. 3. Wasser—Isobutylalkohol bei 760 mm und 3000 mm Druck.

heitlichen minimalen Siedetemperatur. Hieraus folgt auch, dass bei Überschreiten der kritischen Temperatur sich das Sieden einheitlicher Flüssigkeitsgemische mit minimalem Siedepunkt ergibt.

Das ternäre System. Entmischung.

Für die Bestimmung der Entmischungstemperaturen der ternären Gemische wurden wie bei den binären Systemen gewogene Mengen der drei Flüssigkeiten in zugeschmolzenen Röhrchen erwärmt oder abgekühlt und die Temperatur bei Trübung oder Klarwerden festgestellt. Die beiden so bestimmten Temperaturen weichen meistens nur wenig voneinander ab. Untersucht wurden sechs Versuchsreihen von Flüssigkeiten, indem ausser von reinem Wasser von Gemischen mit 5·21, 9·7, 16·05, 20·2 und 25·03 % Methylalkohol ausgegangen wurde. Diesen wurde jedesmal eine bestimmte Menge Isobutylalkohol zugesetzt und das so erhaltene Gemisch auf seine Mischbarkeit geprüft. Die Temperaturen, bei denen die Gemische klar wurden bzw. sich wieder trübten, sind in Tabelle 9 angegeben. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 zusammengefasst. Ein jeder der sechs Kurvenzüge bezieht sich auf eine Versuchsreihe mit bestimmtem Gehalt an Methylalkohol, die in 100 g Gemisch enthaltene Menge Isobutylalkohol ist als Abszisse aufgetragen, die Temperatur als Ordinate. Für 0° wurden noch zur genaueren Festlegung die Entmischung durch unmittelbaren Zusatz der Bestandteile gemacht. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 10 niedergelegt. Zur genauen Darstellung des Entmischungsgebiets für alle Temperaturen ist mit Hilfe der Fig. 4 die Fig. 5 konstruiert, wobei der Massstab für den Gehalt an Methylalkohol grösser gewählt wurde. Etwas Eigentümliches ergibt sich für die Gemische mit hohem Wassergehalt bis zu einem Gehalt von 13 % Isobutylalkohol. Diese zeigen eine Trübung in einem Temperatur**intervall** wie die Methylalkohol—freien Wasser—Isobutylalkohol-Gemische.

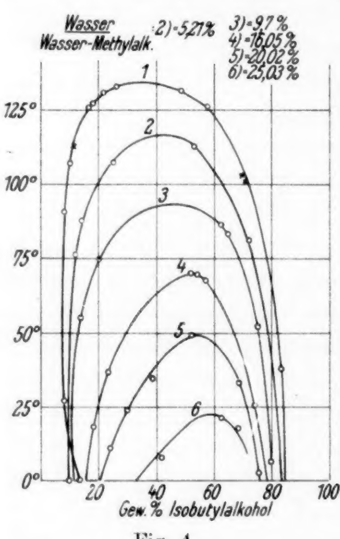


Fig. 4.
Entmischung: Wasser—Isobutylalkohol (1) und Wasser—Isobutylalkohol—Methylalkohol (2 bis 6).

Tabelle 9. Entmischung von Methylalkohol—Wasser—Isobutylalkohol.

Methylalk. : Wasser Gew.%	5·2 / 94·8					9·7 / 90·3									16·1 / 83·9	
Gew.% Isobutylalkohol	52·07	72·42	24·33	10·63	12·93	50·54	65·13	61·89	74·58	81·06	12·76	36·04	20·00	18·95	56·83	74·99
Klärung des trüben Gem. oberhalb:	113·0°	80·9	107·3	75·8	88·2	94·0	83·9	88·9	53·2	7·5	55·5	88·4	74·3	73·2	68·5	27·2
Trübung d. klaren Gem. unterhalb:	112·6°	80·8	107·2	75·6	88·1	93·6	83·7	86·4	52·8	6·8	55·2	88·1	73·6	72·6	68·3	25·3

Methylalk. : Wasser Gew.%					20·2 / 79·8						25·0 / 75·0					
Gew.% Isobutylalkohol	54·52	52·73	22·66	17·66	52·96	76·18	69·42	29·85	38·79	23·91	49·78	62·74	41·32	28·44	50·21	88·6
Klärung des trüben Gem. oberhalb:	69·3	70·0	37·3	—	49·4	—	33·6	23·9	32·4	—	—	—	—	—	—	19·7
Trübung d. klaren Gem. unterhalb:	69·1	69·9	37·2	17·6	49·2	2·4	33·5	23·7	32·0	10·5	17·7	20·5	48·32	22·2	21·9	18·3

Tabelle 10. Entmischung bei 0° (Brechungsindex und spez. Gewicht).

Gew.% CH_3OH	1·75	3·44	5·26	6·58	9·45	11·90	—	17·60	17·51	16·40	15·60
„ C_4H_9OH	9·00	10·24	10·94	10·62	10·90	12·70	—	21·20	30·30	37·40	46·20
Brechungsindex 17·5°	1·3459	1·3458	1·3460	1·3464	1·3488	1·3509	—	1·3572	1·3578	1·3625	1·3690
Spez. Gew. 15°	0·9817	0·9805	0·9791	0·9731	0·9684	0·9617	—	0·9338	0·9182	0·9012	0·8834

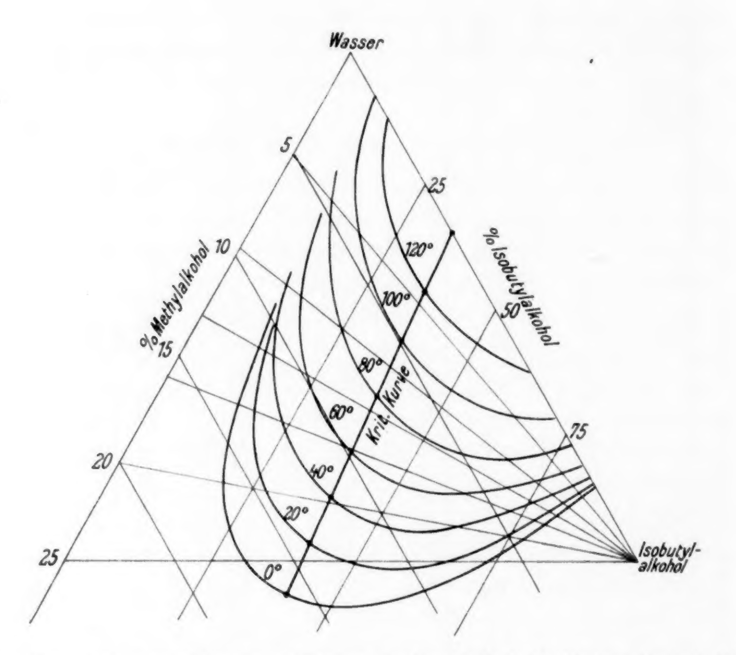


Fig. 5. Entmischungsisothermen: Wasser—Isobutylalkohol—Methylalkohol. Massstab für Methylalkohol vergrössert.

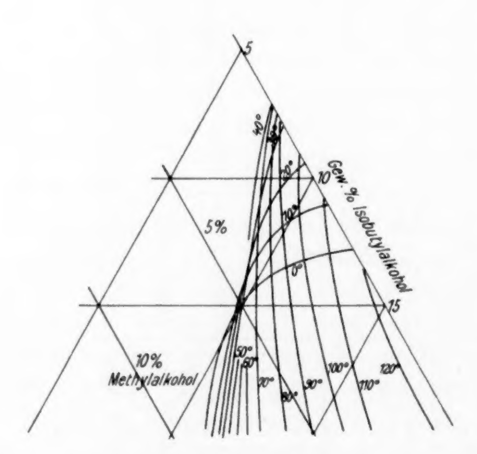


Fig. 6. Wasser—Isobutylalkohol—Methylalkohol. Entmischungsisothermen der wasserreichen Gemische.

Wie die Fig. 6 zeigt, durchschneiden sich die Kurven für tiefere Temperaturen mit denen für höhere. Es findet Entmischung der gleichen Mischung oberhalb und unterhalb bestimmter Temperaturen statt. Sonst wächst das Entmischungsgebiet, wie Fig. 7 zeigt, mit sinkender Temperatur. In dieser Figur ist auch von dem kritischen Punkt des binären Gemisches aus eine Kurve gezogen, welche die kritische Kurve darstellt. Sie gibt die Gemische an, die bei den zugehörigen Temperaturen gerade keine Bildung zweier Flüssigkeiten mehr zeigen. Sie wurde für 0°, 20° und 25° bestimmt durch Feststellung der spez. Gewichte und Brechungsexponenten der zusammengehörigen Flüssigkeit und der daraus sich ergebenden Zusammensetzung der Flüssigkeiten.

Spezifisches Gewicht und Brechungsvermögen.

Die Bestimmung der spez. Gewichte und Brechungsexponenten der ternären Gemische erfolgte an einer grösseren Anzahl Gemische, die in der Dreiecksdarstellung auf Geraden ausgehend vom Wasserpunkt liegen. Die Ergebnisse sind in der Fig. 7 zusammengefasst.

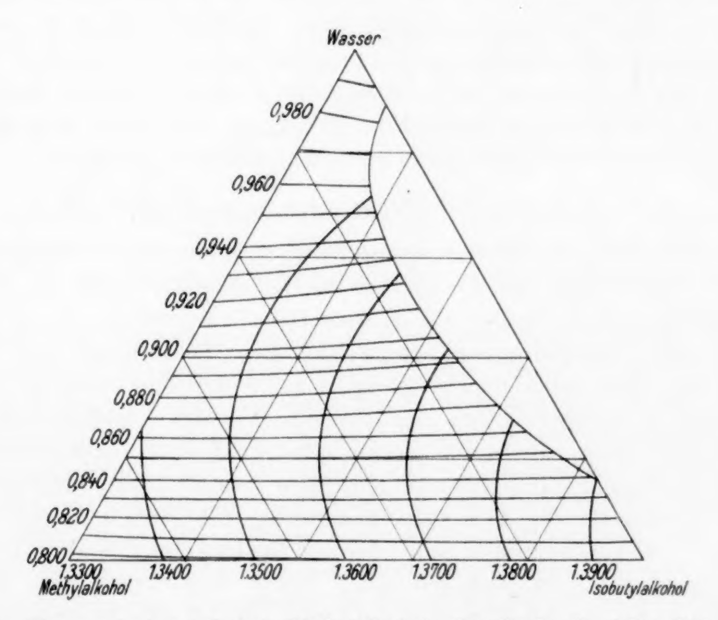


Fig. 7. Wasser—Isobutylalkohol—Methylalkohol. Spezifische Gewichte (bei 15°) und Brechungsexponenten (bei 17·5°).

Die gefundenen spez. Gewichte sind ein wenig grösser als sich nach der Mischungsregel errechnen lässt. Es findet also eine Kontraktion statt. Hieraus geht auch hervor, dass es unpraktisch wäre, von vornherein die Darstellung der Ergebnisse auf Volumprozente statt Gewichtsprozente zu beziehen. Ein Punkt in einem Dreieck, der 100 cm³ entspräche, stellte keineswegs ein Gemisch dar, das sich beim Vermischen von insgesamt 100 cm³ Flüssigkeit bildete. Es müsste bis 2 cm³ Flüssigkeit mehr verwendet werden. Eine Darstellung nach Volumprozenten müsste stets im Zusammenhang mit einer solchen der spez. Gewichte verwendet werden.

Was die Brechungsexponenten angeht, so wurden sie wie bei den binären Systemen mit Hilfe des ABBEschen Eintauchrefraktometers bestimmt. Wie die früheren Zahlenangaben die binären Systeme zeigen, ist der Brechungsexponent für Gemische beider Alkohole unmittelbar nach der Mischungsregel zu berechnen. Gemische aus Wasser und Methylalkohol oder beiden Alkoholen zeigen aber ein wesentlich anderes Verhalten. Der Brechungsexponent geht durch ein Maximum, was auf eine erhebliche Verschiebung des inneren Gleichgewichts hinweist. Da die beiden Kurvenzüge für spez. Gewichte und Brechungsexponenten sich, wie Fig. 7 angibt, in grossen Winkeln durchschneiden, so lässt sich ein Gemisch aus den drei Komponenten sehr genau durch Bestimmung dieser Grössen festlegen. Dieses wurde benutzt für die Feststellung des Verhaltens beim Sieden und die Zusammengehörigkeit von Dampf und Flüssigkeit.

Das Sieden der Flüssigkeitsgemische.

Zur genauen Bestimmung der Zusammensetzung der Dämpfe, die beim Sieden mit einer Flüssigkeit im Gleichgewicht sind, wurde der Apparat angewandt, der von J. BARBAUDY[1]) angegeben ist. Das angewandte Siedegefäss aus Quarz hat einen Rauminhalt von etwa 500 cm³. Der gebildete Dampf muss zur Verhütung teilweiser Kondensation in einer Röhre das siedende Flüssigkeitsgemisch durchstreichen. Diese enthält ein Thermometer mit Zehntel-Grad-Einteilung zur Ablesung der Dampftemperatur. Ein anderes Thermometer misst die Temperatur des Flüssigkeitsgemisches. Ein Rührwerk mit etwa 500 bis 600 Umdrehungen in der Minute bewirkt eine dauernde Durchmischung der Flüssigkeitsgemische. Durch Vorschalten eines Manostaten wurde bei den Versuchen ein Druck von 760 mm *Hg* eingehalten.

[1]) J. BARBAUDY, Diss., Paris 1925.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Destillate geschah mit Hilfe ihrer spez. Gewichte und Brechungsexponenten und Ablesen der zu diesen Werten gehörigen Gemische aus der Figur. Die Versuche in ternären Systemen wurden mit vier verschieden zusammengesetzten Wasser—Isobutylalkohol-Gemischen durchgeführt, denen steigende Mengen Methylalkohol zugesetzt wurden. Da von dem gesamten Flüssigkeitsgemisch (etwa 330 cm^3) nur 5 bis 6 cm^3 abdestilliert wurden, konnte eine zu berücksichtigende Veränderung der

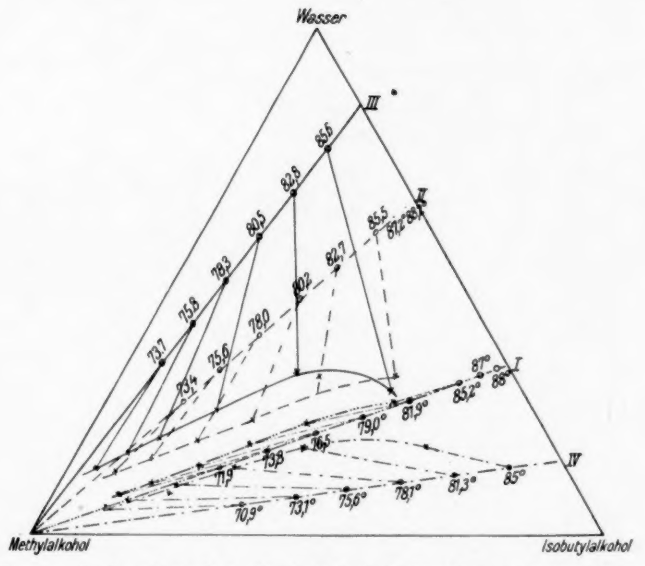


Fig. 8. Wasser—Isobutylalkohol—Methylalkohol. Zugehörige Gemische von Flüssigkeit und Dampf beim Sieden unter Atmosphärendruck.

prozentualen Zusammensetzung im Rückstand nicht eintreten. Die abgelesenen Temperaturdifferenzen zwischen Flüssigkeit und Dampf betragen $^1/_{10}$ °bis $^2/_{10}$°, so dass die Veränderung des Destillationsgemisches nur unbedeutend ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen finden sich in der Fig. 8. Diese zeigt, wie die Destillate mit zunehmenden Methylalkoholgehalt der Flüssigkeitsgemische der Methylalkoholecke sich nähert. Die wasserreicheren Gemische ergeben bedeutend wasserärmere Destillate. Mit Hilfe dieser und früherer Figuren wurde in perspektivischer Darstellung für 760 eine vollständige Darstellung für das Sieden aller Gemische in den beiden Fig. 9 und 10 gegeben. Die Fig. 9 bezieht sich auf die Siedetemperaturen der Flüssigkeiten,

Fig. 10 enthält die zugehörigen Dämpfe. Die Fig. 9 enthält noch die Entmischung für andere Temperaturen. Die Pfeile in Fig. 9 weisen nach den beiden Ecken, dem Wasser und Isobutylalkohol, hin. Ausserdem gibt es eine Kurve, die von dem Punkt des Methylalkohols nach

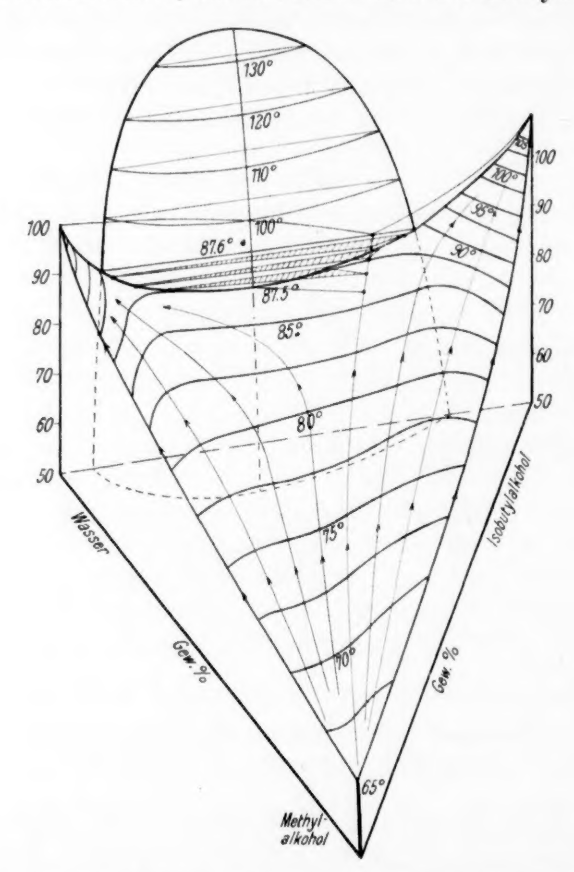


Fig. 9. Wasser—Isobutylalkohol—Methylalkohol. Perspektivische Darstellung der Flüssigkeitsfläche beim Sieden unter Atmosphärendruck sowie des Entmischungsgebietes.

dem Siedepunkt der Gemische Wasser—Isobutylalkohol hin verläuft. Diese Pfeile geben an, in welcher Richtung bei einer Destillation sich die siedenden Flüssigkeiten bei Wegführen des Dampfes bewegen. Oberhalb der mittleren Kurve laufen sämtliche Pfeile nach dem Punkt, der das Wasser darstellt, unterhalb nach dem Punkt, der

Isobutylalkohol darstellt. Bei der Destillation in einer Kolonne liesse sich, wie hieraus folgt, Methylalkohol als Dampf gewinnen und je nach der Zusammensetzung, von der man ausgeht, ein Gemisch von Wasser und Isobutylalkohol als Flüssigkeit. Hierbei ist zu beachten, dass es selbstverständlich nicht möglich ist, in dieser Art gleichzeitig zwei von den drei Bestandteilen rein auszuscheiden. Bei einer Destilla-

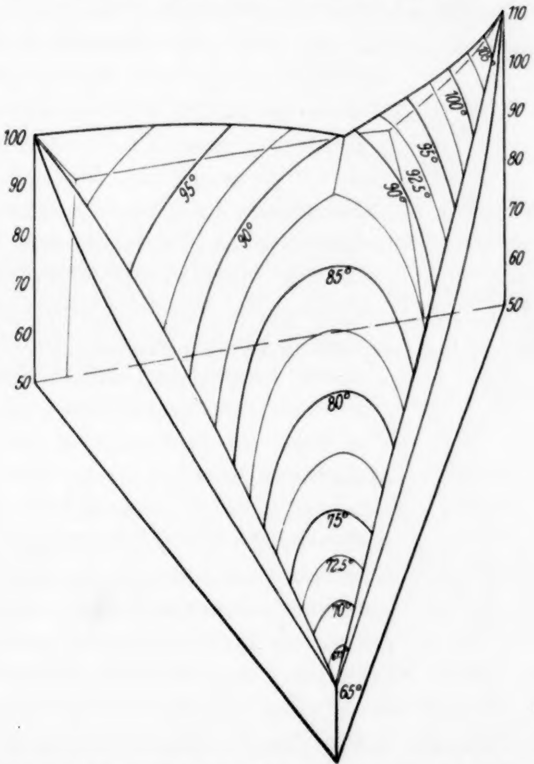


Fig. 10. Wasser—Isobutylalkohol—Methylalkohol. Perspektivische Darstellung der Dampffläche beim Sieden unter Atmosphärendruck.

tion in einer Kolonne kann deswegen neben reinem Methylalkohol ein Gemisch entstehen, das aus Wasser und Isobutylalkohol zusammengesetzt ist und sich in zwei Flüssigkeiten entmischt.

Das Sieden von Flüssigkeitsgemischen, die sich in zwei Flüssigkeiten zerlegen, soll noch an der Fig. 11 erörtert werden, wobei angenommen wird, dass in einem abgeschlossenen Gefässe, das stets unter Atmosphärendruck gehalten wird, sich ein bestimmtes

Gemisch P erwärmt. Es sei ein Gemisch angenommen, das auf der Geraden Aa liegt, wobei zu der siedenden Flüssigkeit a, welche das kritische Gemisch bei der Siedetemperatur angibt, bei dieser Temperatur t_1 der Dampf A gehört. Beim Erwärmen des flüssigen Gemisches P wird sich dieser Dampf bilden, wenn die Temperatur t_1 erreicht ist. Bei weiterem Erwärmen des Gemisches aus Dampf und Flüssigkeit auf die Temperatur t_2 zerfällt es in die beiden Flüssigkeiten b_1 und b_2 und das Gas B. Bei noch höherer Temperatur t_3 besteht es aus der Flüssigkeit c_2 und dem Gas C. Es hat das Gas also beim Erwärmen seine Zusammensetzung von A bis C geändert. Die ursprüngliche Flüssigkeit A spaltet sich in zwei andere, und die eine Flüssigkeit wird beim Erwärmen immer weniger und verschwindet schliesslich. Wird die Temperatur noch über t_3 erhöht, so wird die Gasmenge immer grösser und nähert sich der ursprünglichen Zusammensetzung P, bis es diese Zusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur erreicht. Die zugehörige, immer wasserreicher werdende Flüssigkeit ist nicht angegeben; ihre Menge nimmt immer ab. Diese Auseinandersetzung erlaubt es, das Sieden unter anderen Bedingungen zu erkennen, so auch dann, wenn beim Sieden die Dampffraktion entfernt worden oder in einer Kolonne destilliert wird. Wesentlich ist, dass sich zwei Flüssigkeiten bilden, die beide bei Temperaturerhöhung weniger werden, bis die eine vor der anderen verschwindet. Umgekehrt muss diese Bildung zweier Flüssigkeiten bei Kondensation eines Dampfes auftreten und kann eine gewisse Trennung durch Abscheiden der schwereren von der leichteren Flüssigkeit erzielt werden. Hiermit dürfte das Wesentlichste beim Sieden aller Flüssigkeitsgemische klargelegt sein.

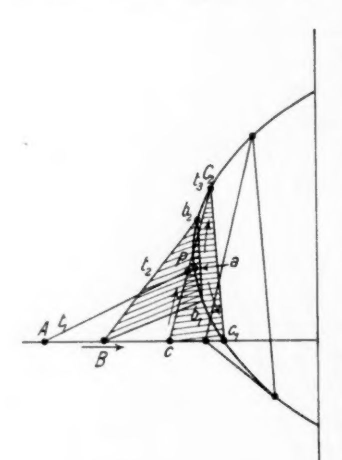


Fig. 11. Wasser—Isobutylalkohol—Methylalkohol. Sieden sich entmischender Flüssigkeiten.

Über sprunghafte Zeitverläufe von Reaktionen zwischen Proteinen und Alkali.

Von

G. Ettisch und Günter Viktor Schulz.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 2. 33.)

Der zeitliche Verlauf der Abbaureaktionen von Eiweisskörpern durch Alkali (gemessen an der Viscosität u. a.) zeigt die Erscheinung, dass die Reaktion nicht kontinuierlich vor sich geht sondern in einzelnen Sprüngen, zwischen denen die Reaktion vollständig stillzustehen scheint. Elektrochemische Messungen während des Reaktionsverlaufs zeigen weiter, dass die Reaktion an allen Molekülen parallel fortschreitet. Es wird versucht, eine qualitative Erklärung beider Erscheinungen auf Grund der statistischen Verhältnisse in den sehr grossen Eiweissmolekülen zu geben.

I.

Wie wir in einigen Arbeiten nachweisen konnten, werden durch die Einwirkung von Alkali auf in Lösung befindliches Eiweiss an diesem tiefgreifende, irreversible Veränderungen hervorgerufen[1]). Die am leichtesten aufzeigbare dieser Veränderungen besteht darin, dass aus den grossen, durch Membranen nicht diffusiblen Eiweissmolekülen kleinere Bruchstücke abgespalten werden, die durch Membranen diffundieren können. Diese Spaltungsreaktionen erfordern zu ihrem Ablauf erhebliche Zeit[2]). Je nach der Art des Eiweisskörpers und Stärke des einwirkenden Alkalis vergehen viele Stunden bis mehrere Tage, ehe die Reaktion an ihrem Endpunkt angelangt ist[3]).

Die auffälligste und daher schon lange bemerkte Erscheinung, die, wie wir zeigten, durch diese Reaktionen veranlasst wird, ist die

[1]) G. Ettisch und G. V. Schulz, I: Bioch. Z. **239**, 48. 1931. II: Bioch. Z. **245**, 189. 1932. Die untere Grenze der Nachweisbarkeit dieser Veränderungen liegt bei einer Gleichgewichtskonzentration von etwa 0·002 norm. *NaOH*. [2]) Es handelt sich hier um die „Sekundärreaktion". Über Primär- und Sekundärreaktion siehe Ettisch und Schulz I, sowie Schulz und Ettisch, Z. physikal. Ch. (A) **164**, 97. 1933. [3]) Die Säurespaltung ist in den bisher untersuchten Fällen bei 27° C nur schwach ausgeprägt.

Veränderung der Viscosität von Eiweisslösungen durch Alkali. Da die Viscosität sich sehr genau messen lässt, eignet sich diese Erscheinung besonders gut zur Verfolgung der Kinetik dieser Reaktionen.

II.

Als wir den Gang der Viscosität mit der Zeit (nach Zusatz von Alkali) untersuchten, fiel uns auf, dass dieser Unregelmässigkeiten zeigte, die grösser waren, als auf Grund der Genauigkeit der Messmethode zu erwarten war. Es schien, als ob die Abnahme der Viscosität nicht völlig kontinuierlich vor sich ginge[1]). Um diesen Effekt zu untersuchen, bemühten wir uns, den Gang der Viscosität noch genauer als bisher aufzunehmen.

Die Messungen wurden an einer 3% igen Caseinlösung ausgeführt. Das Casein wurde nach van Slyke und Baker[2]) hergestellt und, nachdem es im Exsiccator von Alkohol und Äther befreit war, in 0·02 norm. Natronlauge gelöst. Die Lösung reagierte neutral. Bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurde dieser Lösung 0·2-, 0·4- und 1·0 norm. $NaOH$ im Verhältnis 9:1 zugesetzt, so dass das Reaktionsgemisch 2·7% Casein und 0·04-, 0·06- und 0·12 norm. $NaOH$ enthielt.

Wir massen die Viscosität in einem Ostwald-Viscosimeter mit 55·2 Sekunden Durchflusszeit für destilliertes Wasser. Bei einiger Übung gelingt es leicht, die Durchflusszeit besser als auf ± 0·2 Sekunden genau zu bestimmen. Die Messtemperatur war 27°. Das Viscosimeter befand sich während der Messung in einem Thermostaten, der die Temperatur auf ± 0·03° genau regulierte. Die Temperatur

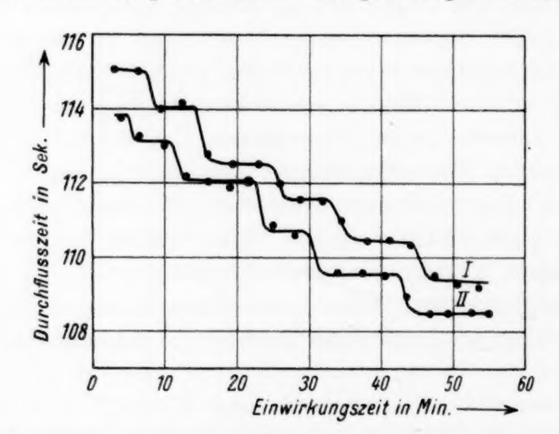


Fig. 1. Viscositätsverlauf nach Zusatz von 0·04 norm. $NaOH$ zur ursprünglichzn Lösung.

---

1) Loc. cit. I (S. 61) wurde bereits auf diese Feststellung besonders hingewiesen.
2) van Slyke und Baker, J. biol. Chem. **35**, 127. 1918.

Tabelle 1. **Viscositätsverlauf nach Zusatz von 0·04 norm.** $NaOH$ **zur Ausgangslösung.**

1. Lösung				2. Lösung			
Zeit (min)	Durchfluss-zeit (sec)	Zeit (min)	Durchfluss-zeit (sec)	Zeit (min)	Durchfluss-zeit (sec)	Zeit (min)	Durchfluss-zeit (sec)
0	—	32	111·5	0	—	34	109·6
3	115·1	34·5	111·0	4	113·8	37·5	109·6
6·5	115·0	38	110·5	6·5	113·3	40·5	109·5
9·5	114·0	41	110·5	10	113·0	43·5	109·0
12·5	114·2	44	110·3	13	112·2	46·5	108·5
16	112·8	47	109·5	16	112·0	49	108·5
19·5	112·5	50·5	109·3	19	111·9	52·5	108·5
23	112·5	53·5	109·2	21·5	112·1	55·5	108·5
26	112·0	56	109·0	25	110·9	59	108·2
29	111·6			28	110·6		

schwankte während der Messung ziemlich regelmässig in einer Periode von 4 bis 5 Minuten nur um den angegebenen Betrag. Wir konnten ungefähr alle 3 Minuten eine Messung ausführen. Die Messungen liefern (für den Fall, dass sich die Viscosität ändert) natürlich nicht die zu einem bestimmten Zeitpunkt vorhandene Viscosität, sondern einen Wert, der ein Mittel darstellt zwischen den verschiedenen Viscositäten, die die Lösung während der Zeit ihres Durchflusses annimmt.

Fig. 1 und Tabelle 1 geben zwei auf diese Weise gemessene Zeitverläufe wieder. Zur Zeit Null wurde das Alkali der Lösung zugesetzt, und zwar so viel, dass die Lösung 0·06 norm. $NaOH$ enthielt. Die Lösungen wurden in den beiden Versuchen ganz gleich behandelt. Im zweiten Versuch war die Lösung gegenüber dem ersten Versuch etwas gealtert.

Es ergibt sich der merkwürdige Sachverhalt, dass der Viscositätsverlauf sprunghaft in Stufen vor sich geht. Die Viscosität bleibt während längerer Perioden (am Anfang 5, nach 1 Stunde etwa 10 Minuten) konstant. Die Dauer einer solchen Periode liegt ausserhalb der geringen Thermostatenschwankungen. Zwischen diesen Perioden sinkt die Viscosität rasch um einen Betrag (im Mittel 1·2 Sekunden), der weit ausserhalb der Fehlergrenze liegt, ab. Wie rasch dieser Abfall erfolgt, lässt sich mit dem Ostwald-Viscosimeter nicht feststellen, da dieses, wie schon gesagt, nur den Mittelwert der Viscosität während des Zeitraums der einzelnen Messung (etwa 2 Minuten) liefert. Der mögliche Höchstwert dieser Abfallzeit beträgt — wie aus der Figur ersichtlich — etwa 2 bis 3 Minuten. Es ist aber möglich, dass der Vorgang tatsächlich sehr viel schneller erfolgt. Die beiden Kurven weichen zwar etwas voneinander ab — was wohl auf ihren Alters-

Tabelle 2. **Viscositätsverläufe nach Einwirkung verschieden starken Alkalis.**

0·02 norm. *NaOH* zugesetzt		0·04 norm. *NaOH* zugesetzt		0·10 norm. *NaOH* zugesetzt	
Zeit (min)	Relative Viscosität	Zeit (min)	Relative Viscosität	Zeit (min)	Relative Viscosität
0	etwa 2·02	0	2·02	0	etwa 1·95
3·5	2·155	4	2·148	3·5	1·920
7	2·163	6·5	2·138	6	1·895
10	2·155	10	2·132	9	1·875
13·5	2·148	13	2·115	12	1·878
17	2·148	16	2·112	14·5	1·840
20·5	2·139	19	2·110	17	1·840
24·5	2·139	21·5	2·113	20	1·832
30	2·134	25	2·092	23	1·818
34	2·128	28	2·087	26	1·816
40	2·126	34	2·068	28·5	1·815
44	2·116	37·5	2·068	31·5	1·815
48·5	2·114	40·5	2·065	34	1·802
51·5	2·114	43·5	2·057	36·5	1·802
54·5	2·110	46·5	2·047	39	1·797
58	2·105	49	2·047	42	1·799
61	2·104	52·5	2·047	45	1·799
64·5	2·104	55·5	2·047	48	1·786
		59	2·040	50·5	1·786
		62	2·037	54	1·785
		65	2·030	57·5	1·781
		68	2·030	60	1·783
				64	1·777
				67	1·777
				69·5	1·777
				71	1·777

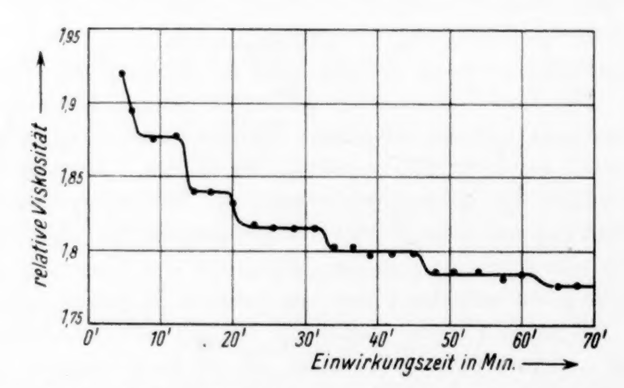


Fig. 2. Viscositätsverlauf nach Zusatz von 0·10 norm. *NaOH* zur Ausgangslösung (Ausgangsviscosität etwa 1·97).



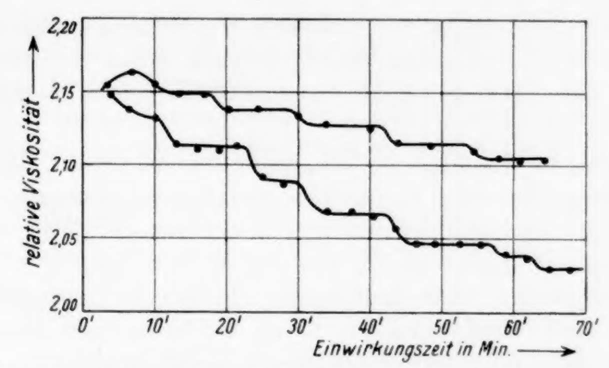


Fig. 3. Viscositätsverlauf nach Zusatz von 0'02 und 0'04 norm. *NaOH* zur Ausgangslösung.

unterschied zurückzuführen ist —, lassen sich aber durch eine geringe Verschiebung vollständig zur Deckung bringen. Damit dürfte die Realität des Effekts sichergestellt sein.

In der Tabelle 2 und den Fig. 2 und 3 sind die ebenso gemessenen Viscositätsverläufe bei Einwirkung verschieden starken Alkalis, umgerechnet auf relative Viscosität (bezogen auf Wasser) wiedergegeben. Man sieht auch hier den gleichen treppenförmigen Verlauf der $\eta(t)$-Kurve.

Bevor wir eine Erklärung dieser merkwürdigen Befunde versuchen, wollen wir eine Serie anderer Experimente mitteilen, die in enger Beziehung zu den eben mitgeteilten zu stehen scheinen. Es handelt sich um die Ergebnisse der „elektrochemischen Analyse“ der Einwirkung von Alkali auf Proteinlösungen.

III.

Die elektrochemische Analyse[1]) von Proteinen beruht darauf, dass Proteinlösungen gegen eine Kupferelektrode ein definiertes und mit grosser Genauigkeit bestimmbares Potential ergeben, wenn man der Messung die Kette

Kupferelektrode I | Proteinlösung | KCl | norm. $CuSO_4$ | Kupferelektrode II

zugrunde legt. Der stromliefernde Vorgang besteht darin, dass an der Elektrode II Cu-Ionen abgeschieden werden und eine äquivalente

[1]) Zum vollständigen Verständnis der nachfolgenden Erscheinungen sei auf die Originalarbeit (loc. cit. II) verwiesen.

Menge von *Cu*-Ionen an der Elektrode I in Lösung gehen, um dort sofort mit dem Protein ein ausserordentlich festes Komplexsalz zu bilden[1]). Die EMK der Kette entspricht der freien Energie dieses Vorgangs[2]).

Sättigt man durch Zusatz steigender Mengen eines *Cu*-Salzes zur Proteinlösung allmählich die zur Komplexbildung befähigten Gruppen des Proteins ab, misst die sich jeweils einstellende EMK und trägt diese gegen die zugehörige *Cu*-Konzentrationen auf, so erhält man Kurven, die einer elektrometrischen Titration entsprechen. Die EMK der Kette bleibt nämlich bis zu der Konzentration konstant, bei der die komplexbildenden Gruppen abgesättigt sind, um dann bei höherer Konzentration steil auf einen niederen Wert abzufallen. Die elektrochemische Analyse liefert also die Menge der komplexbildenden Gruppen in einer Proteinlösung sowie ihre Affinität zum Kupfer.

Diese beiden Grössen werden ausserordentlich stark durch die Einwirkung von Alkali auf das Protein verändert. Lässt man verschieden starkes Alkali etwa 20 Stunden lang auf eine 3 %ige Caseinlösung einwirken (die Einwirkung des Alkalis ist nach dieser Zeit abgeschlossen), und nimmt dann die *Cu*-Titrationskurven auf, so bekommt man das in Fig. 4 wiedergegebene Bild. Man sieht, dass unterhalb von p_H 11 nur eine Art von Gruppen mit dem Kupfer reagiert. Oberhalb von diesem p_H erscheinen zwei verschiedene Arten von Gruppen, die eine um 20 bis 30 mV differierende Affinität zum Kupfer haben. Bei höherem Alkaligehalt wird die Affinität beider Gruppen erhöht und die Menge der Gruppen mit der höheren Affinität im System vermehrt.

Misst man die Kinetik dieser Reaktion, so findet man Erscheinungen, die mit den im vorigen Abschnitt beschriebenen im Zusammenhang zu stehen scheinen. Es sei zum richtigen Verständnis des Folgenden noch einmal bemerkt, dass wir nicht die Kinetik der Reaktion des Eiweisses mit den Kupferionen messen[3]), sondern

[1]) Über die chemische Natur dieses Komplexsalzes vgl. E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1105. 1902. Schiff, Lieb. Ann. **310**, 37. 1900. Ley, Z. Elektrochem. **10**, 954. 1904. Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 2950. 1915. [2]) Ettisch, Sachsse und Beck, Bioch. Z. **230**, 68. 1931. G. Ettisch und G. V. Schulz, II. [3]) Das Gleichgewicht zwischen dem Eiweiss und dem Kupfer stellt sich wahrscheinlich in wenigen Sekunden ein, jedenfalls viel schneller, als die Einstellung des Potentials der Kette. — Über Momentanreaktionen an Eiweisskörpern vgl. auch Schulz und Ettisch, loc. cit.

die **Kinetik der Reaktion des Proteins mit dem Alkali.** Die *Cu*-Ionen dienen nur als Indicator für die Veränderungen, die das Alkali am Protein hervorruft.

Wir untersuchten zunächst, in welcher Weise das höhere Potential aus dem niederen entsteht, indem wir eine grössere Menge Casein-

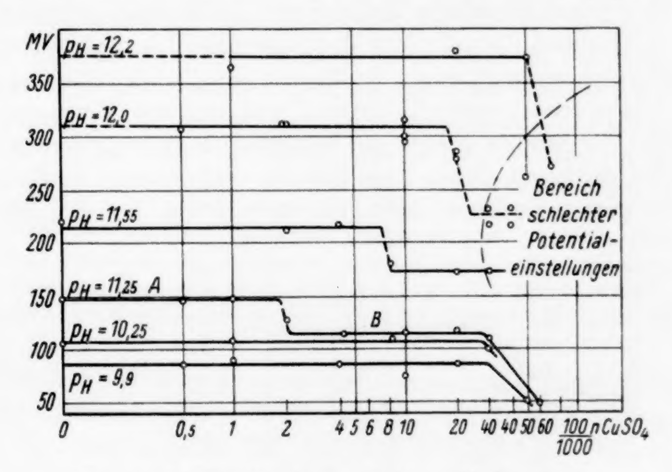


Fig. 4. *Cu*-Titrationskurven bei verschiedenem p_H.

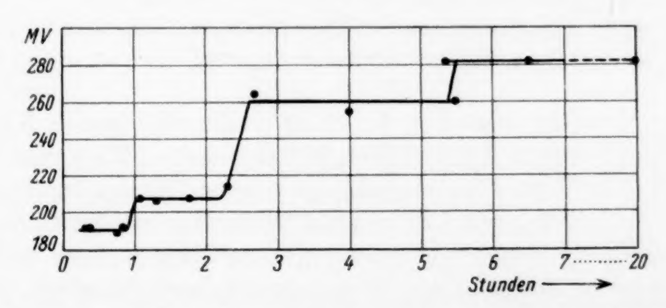


Fig. 5. Zeitlicher Verlauf der *Cu*-Affinität einer mit Alkali versetzten Caseinlösung. (Die zeitliche Überschneidung nach $5^1/_2$ Stunden kommt daher, dass die Kurve aus mehreren Versuchsreihen zusammengesetzt ist.)

lösung mit Alkali versetzten, dann von Zeit zu Zeit eine Probe aus dem Reaktionsgefäss entnahmen, mit einer geringen *Cu*-Ionenmenge versetzten und das Potential massen. Das Ergebnis einer solchen Messung zeigt Fig. 5. Man sieht, dass die Erhöhung des Potentials durch einzelne Sprünge zustande kommt. Zwischen den Sprüngen

vergehen oft mehrere Stunden (bei niederen Alkalikonzentrationen bis zu 5 Stunden), ohne dass sich das Potential ändert. Dass das Potential nicht kontinuierlich fortschreitet, kann nicht ganz so überraschen, wie es zunächst scheinen mag. Das gemessene Potential ist, wie gesagt, ein Mass für die Affinität des Proteins zum Kupfer. Eine solche kann aber durch chemische Änderungen des Proteins immer nur um einen bestimmten Betrag, nicht aber kontinuierlich verändert werden.

Sehr überraschend waren die Ergebnisse, die wir erhielten, als wir die Konzentrationsverhältnisse während des Vorgangs untersuchten. Wir setzten wieder die Reaktion in einer grösseren Menge an und entnahmen dieser von Zeit zu Zeit Proben, in denen wir jetzt die ganzen *Cu*-Titrationskurven aufnahmen. Das Ergebnis eines

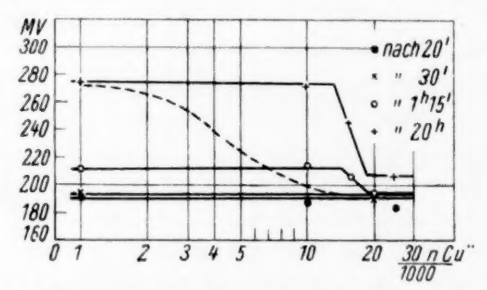


Fig. 6. *Cu*-Titrationskurven von 2·5%igem Casein nach verschiedener Dauer der Alkalieinwirkung (bei $p_H = 11{\cdot}85$).

solchen Versuchs zeigt Fig. 6. In ihr stellt die unterste Kurve die Titrationskurve des Systems nach 20 Minuten dar. Kurz nach Beginn der Reaktion liegt, wie man sieht, noch keine Differenzierung in zwei Stufen vor. Eine gewisse Zeit darauf ist die Kurve gehoben und zeigt die charakteristische Differenzierung in zwei Stufen. Die beiden Potentiale heben sich dann im Verlauf der nächsten Stunden weiter bis zu einem Endzustand, wobei sich aber merkwürdigerweise das Konzentrationsverhältnis nicht mehr verändert. Die ganzen Titrationskurven der Fig. 6 führen die Sprünge der Fig. 5 aus, denn man bekommt häufig bei zwei aufeinander folgenden Messungen ganz gleiche Kurven.

Uns scheint es, dass man diese Kurven so deuten muss, dass die Reaktion an allen Molekülen gegenüber der angewandten Messmethode parallel fortschreitet, so dass auch die Sprünge des Potentials bei allen Molekülen ungefähr zur gleichen Zeit eintreten. Andernfalls müssten

nämlich die Titrationskurven zu einer Zeit, bevor das endgültige Gleichgewicht der Einwirkung von Alkali auf Casein erreicht ist, einen nach grösseren Konzentrationen hin abfallenden Verlauf haben. Bei kleineren *Cu*-Konzentrationen sollten nämlich diejenigen Gruppen reagieren, die schon ein höheres Potential erreicht haben, bei grösseren Konzentrationen die, die sich noch auf einem niedrigeren Potential befinden (etwa wie die gestrichelte Kurve in Fig. 6 angibt). Eine derartige Kurve haben wir aber bei den Messungen nie gefunden.

Die „Gleichzeitigkeit" der Sprünge bei allen Molekülen braucht keine absolute zu sein. Zeiträume, die kleiner als 15 bis 20 Minuten sind, entziehen sich der Messung, denn solange dauert ungefähr die Einstellung an der Elektrode. Da die kleinste Kupferkonzentration, bei der wir massen, 0·001 norm. war, entging uns ausserdem der erste Anfang der Reaktion (d. h. wenn weniger als 0·001 norm. Gruppen umgesetzt waren, reichte die *Cu*-Ionenmenge noch aus, um sie abzusättigen, so dass sie an der Elektrode nicht wirksam waren). Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, dass etwa 90% der Gruppen die Sprünge innerhalb höchstens 20 bis 30 Minuten machten.

Diesen kurzen „Sprungzeiten" stehen ziemlich lange Perioden gegenüber, in denen sich die Kupfertitrationskurven nicht verändern. Es wäre aber falsch anzunehmen, dass während dieser Perioden nichts am Protein geschieht. Vielmehr zeigen andere Erscheinungen, die mit der Einwirkung des Alkalis zusammenhängen, dass während dieser Zeiten vieles am Protein vor sich geht. Demnach kann nur ein Teil dieser Vorgänge von Einfluss auf das Potential der kupferbindenden Gruppen sein.

IV.

Der von uns aus den Messungen gefolgerte Reaktionsverlauf scheint im Widerspruch mit den bekannten Gesetzen der Reaktionskinetik zu stehen. Wir wollen im folgenden aber doch den Versuch machen, den beschriebenen Reaktionstypus aus den besonderen Bedingungen, die in den Eiweisslösungen vorliegen, mit Hilfe der bekannten reaktionskinetischen Vorstellungen zu erklären. Wir sind uns bewusst, dass es sich hierbei nur um eine vorläufige Arbeitshypothese handeln kann.

Es muss eine Art „Regulationsmechanismus" vorliegen, der dafür sorgt, dass die Reaktion an allen Molekülen parallel fortschreitet. Von vornherein lassen sich zwei Typen für einen solchen denken. Einmal kann das regulierende Prinzip in jedem einzelnen Molekül liegen, andererseits könnte von der ganzen Lösung her der Reaktionsverlauf in den einzelnen Molekülen bestimmt werden.

Es lassen sich nun Systeme denken, in denen tatsächlich eine Regulierung nach der ersten Art stattfindet. Wenn nämlich jedes einzelne Molekül so gross ist, dass in ihm eine ausserordentlich grosse Menge von einzelnen Elementarreaktionen den gesamten Reaktionsverlauf zusammensetzt (bzw. der jeweilige Zustand des Moleküls durch eine sehr grosse Zahl einzelner Elementarumsetzungen bestimmt wäre), könnten sich die statistischen Unregelmässigkeiten der Elementarreaktionen bis zu einem gewissen Grad bereits in einem einzelnen Molekül gegenseitig aufheben. Die Moleküle lassen sich dann wie einzelne geschlossene Reaktionsgefässe auffassen. Setzt man in einer Serie von Gefässen zur gleichen Zeit die gleiche Reaktion an, so muss nach Verlauf einer bestimmten Zeit in allen Gefässen die Reaktion gleich weit fortgeschritten sein.

Die Gleichzeitigkeit der Sprünge käme dann folgendermassen zustande. Wir erinnern uns, dass die gemessenen Erscheinungen den Charakter von Indicatoren für den eigentlichen Vorgang der Alkalieinwirkung hatten. Bei der Kupferreaktion war es deutlich, dass nicht alle Vorgänge am Molekül das Potential beeinflussten. Man könnte sich nun denken, dass das Potential immer erst dann springt, wenn bereits eine grosse Menge von Einzelreaktionen an jedem Molekül stattgefunden hat. Ebenso könnten die Sprünge der Viscosität[1]) zustande kommen. Kehren wir zum Beispiel der Reaktionsgefässe zurück: Wird bei der Reaktion z. B. Säure verbraucht, und befindet sich in den Gefässen ein *H*-Ionenindicator, so wird in allen Gefässen zur gleichen Zeit die Farbe umschlagen. Befindet sich eine Serie von Indicatoren im System, so könnte dasselbe mehrmals hintereinander geschehen. Da ferner die Viscosität und das Potential gegen Kupfer Indicatoren verschiedener Art sind, ist es verständlich, dass — wie aus den Figuren hervorgeht — die mit den beiden Methoden erhaltenen Sprungzeiten nicht zusammenfallen.

Die eben entwickelte Vorstellung wird vielleicht dadurch noch etwas einleuchtender, dass, wie Abderhalden und Neumann[2]) zeigten, Abbaureaktionen an Polypeptiden in sehr regelmässiger Weise vor sich gehen. Es wird bei der Einwirkung von Alkali (und ebenso auch von Fermenten) immer die jeweils endständige Aminosäure der Peptidkette zuerst abgebaut. Daraufhin wäre es wahrscheinlich, dass

[1]) Über den Zusammenhang zwischen der Viscosität und den Spaltungsvorgängen vgl. besonders loc. cit. I. [2]) E. Abderhalden und Anneliese Neumann, Fermentforschung **13**, 459. 1933.

auch für die Elementarreaktionen im Eiweissmolekül eine bestimmte Reihenfolge festgelegt ist.

Die eigentliche Schwierigkeit der eben entwickelten Hypothese liegt wohl darin, dass es nicht sicher ist, ob die Zahl der Elementarreaktionen in einem einzelnen Eiweissmolekül bereits gross genug ist, um den oben beschriebenen statistischen Effekt hervorbringen zu können.

Die andere oben erwähnte Möglichkeit der Regulation des Reaktionsfortgangs in den Molekülen von aussen her ist aber fast noch schwerer vorzustellen. Die Untersuchungen von ABDERHALDEN und MÖLLER[1]) über den Verlauf von Abbaureaktionen an Eiweisskörpern und Polypeptiden zeigen allerdings Erscheinungen, die vielleicht auf Regulationsvorgänge in der ganzen Lösung hindeuten. Es sieht so aus, als ob Perioden starker Spaltungstätigkeit mit solchen abwechseln, in denen die Reaktion fast stillsteht, obgleich die Bedingungen während der ganzen Zeit der Reaktion genau dieselben sind. Die Alkalikonzentration, mit der diese Autoren arbeiteten, war etwa 1 norm., also wesentlich höher als bei uns. Deshalb kann vorläufig wohl noch nicht gesagt werden, ob ein Zusammenhang zwischen diesen und unseren Befunden besteht.

---

[1]) E. ABDERHALDEN und P. MÖLLER, Z. physiol. Ch. **169**, 196. 1927.

Eine elektrochemische Untersuchung von Messing.

Von

Arne Ölander.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 3. 33.)

Das Elektrodenpotential von Messing wurde bei höheren Temperaturen gemessen. Hieraus wurde das Zustandsdiagramm hergeleitet und Schlüsse über den geordneten Aufbau einiger Phasen gezogen.

Nachdem das Elektrodenpotential von Silber—Cadmium-Legierungen gemessen war[1]), wurde dieselbe Apparatur für die Messung von Kupfer—Zink-Legierungen verwendet. Man hoffte, dadurch etwas zur Klärung der Frage der β-Messingumwandlung beitragen zu können.

Die Elektroden wurden in Stabform verwendet, die wie früher in 1 mm Quarzröhren gegossen waren.

Die γ-Legierungen dieses Systems sind so äusserst spröde, dass es nicht möglich war, brauchbare Metallstäbchen durch Zerschlagen des Quarzes mit dem Hammer zu erhalten; denn die Legierung wurde dabei auch zerschlagen. Dagegen erwies sich ein altes Mikrometer als ein sehr geeignetes Werkzeug zum vorsichtigen Zerdrücken des Quarzes und Freilegen der Legierung. In dieser Weise wurden mehr als dm-lange Drähte dieser spröden Legierung erhalten.

Die Elektrolyt bestand aus einer kleinen Menge Zinkchlorid anstatt Cadmiumchlorid in der vorigen Untersuchung, und die Standardelektrode bestand aus Zink. Beim Abkühlen wurde das Zink immer bis etwa 410° unterkühlt, weshalb die Messungen gegen flüssiges Zink bis zu dieser Temperatur ausgedehnt werden konnten. Bei weiterer Abkühlung erstarrte das Zink und die Messungen wurden in einigen Fällen bis 333° fortgesetzt. Nur im Versuch Nr. 2 wurde kein flüssiges Zink verwendet, sondern ein Zinkstab, der in derselben Weise angebracht wurde wie die Legierungsstäbchen[2]).

Die eingetauchten Spitzen der gemessenen Elektroden wurden in der folgenden Weise analysiert: 100 bis 200 mg der Legierung wurden in einigen Tropfen konzentrierte Salpetersäure gelöst und mit 10 cm^3 Wasser verdünnt. Die nitrosen Gase wurden aus dem Kolben weg-

[1]) Ölander, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 107. 1933. [2]) Siehe loc. cit., Fig. 1.

geblasen und die letzten Spuren davon aus der Lösung mit etwa 1 g Harnstoff beseitigt. Wenn kein Geruch mehr wahrgenommen werden konnte, wurde 1 cm³ 1 norm. Jodkaliumlösung und 10 cm³ 10%ige Rhodankaliumlösung hineinpipettiert. Die braune Flüssigkeit wurde mit $^1/_{20}$ norm. Thiosulfatlösung titriert. Kurz vor Ende der Titration wurde Stärkelösung hinzugesetzt. Der Endpunkt war erreicht, wenn die dunkle Jodstärkefarbe in die grauviolette Farbe der Cuprorhodanidsuspension übergegangen war. Die Titration ist auf 1 bis 2‰ genau, aber wenn man die Lösung verdünnte, wurde etwas mehr Thiosulfat verbraucht. So stieg der Verbrauch um 7‰, wenn die Lösung mit 50 cm³ Wasser anstatt 10 cm³ verdünnt wurde. Die Ursache dieser Erscheinung wurde nicht verfolgt (Die Thiosulfatlösung wurde gegen Elektrolytkupfer eingestellt).

Die Zusammensetzung ist als Atompromille Zink angegeben.

Meistens wurde noch eine Probe analysiert, um die Zusammensetzung vor dem Versuch zu bestimmen; die zwei Proben waren meistens auf 1 bis 2‰ genau übereinstimmend.

Die Korrektionen für Thermopotentiale betrugen nur ausnahmsweise mehr als 0·1 mV. Die korrigierten Potentiale und Temperaturkoeffizienten finden sich in den folgenden Tabellen.

Potential des Elements $Zn_{\text{flüssig}} | (Li, Rb, Zn)Cl | (Zn, Cu)_{\text{fest}}$.

Versuch	Atompromille *Zn*	*E* mV	$dE:dt$ $\frac{\mu V}{\text{Grad}}$	Gemessen zwischen
		ε-Phase.		
		E_{400}		
1	843	5·8	− 50	412 bis 478
1	833	8·1	55	412 „ 478
1	812	11·0	55	412 „ 478
1	790	14·7	56	412 „ 444
		δ + ε-Phasen.		
		E_{600}		
3	758	6·1	− 111	564 bis 589
3	748	6·1	108	564 „ 589
		Mittel: 6·1	− 110	
		Stabil $t > 562°$.		

Versuch	Atompromille *Zn*	*E* mV	$dE:dt$ $\frac{\mu V}{\text{Grad}}$	Gemessen zwischen
		γ + δ-Phasen.		
		E_{600}		
4	728	9·9	− 11	583 bis 626
4	722	9·9	10	583 „ 626
4	715	9·9	8	583 „ 626
4	704	9·9	9	583 „ 626
		Mittel: 9·9	− 10	
		Stabil $t > 562°$.		
		γ + ε-Phasen.		
		E_{500}		
3	758	13·4	− 48	410 bis 536
3	748	13·3	49	410 „ 536
3	730	13·3	48	410 „ 536
3	728	13·3	48	410 „ 536
		Mittel: 13·3	− 48	
		Stabil $t < 562°$.		

Potential des Elements (Fortsetzung).

Versuch	Atompromille Zn	E mV	$dE:dt$ $\frac{\mu V}{Grad}$	Gemessen zwischen
		γ-Phase.		
		E_{500}		
10	689	13·9	— 43	436 bis 530
12	666	17·9	35	471 „ 514
10	665	18·4	44	442 „ 516
12	659	21·2	34	426 „ 514
12	650	27·0	46	426 „ 514
9	640	33·2	53	425 „ 527
9	630	40·4	65	425 „ 527
9	619	48·3	78	425 „ 533
9	618	47·7	71	425 „ 533
11	616	49·3	78	422 „ 531
11	611	52·8	83	422 „ 531
11	606	56·1	84	422 „ 531
11	596	62·3	84	422 „ 531
5	595	63·9	90	414 „ 511
5	583	68·5	92	438 „ 568
		$\beta + \gamma$-Phasen.		
5	520	69·9	— 72	471 bis 584
6	500	70·0	79	465 „ 612
6	497	70·1	78	465 „ 612
5	491	69·7	70	495 „ 584
6	490	70·0	78	465 „ 529
	Mittel:	70·0	—76	
		Stabil $t > 460°$.		
		$\beta' + \gamma$-Phasen.		
5	520	70·2	— 65	399 bis 471
6	500	70·4	65	396 „ 465
6	497	70·9	64	420 „ 465
6	490	70·6	62	396 „ 465
	Mittel:	70·5	— 64	
		Stabil $t < 460°$.		
		β-Phase.		
8	480	72·6	— 54	468 bis 535
6	472	75·6	58	465 „ 534
8	464	77·3	55	468 „ 535
7	453	81·4	50	456 „ 547
7	448	82·4	51	456 „ 547
7	444	84·5	43	456 „ 547
		β'-Phase.		
		E_{500}		
8	480	68·9	— 129	414 bis 450
6	472	72·6	119	412 „ 447
8	464	74·1	133	414 „ 450
7	453	77·9	128	411 „ 456
7	448	79·2	123	411 „ 456
7	444	81·6	110	411 „ 456
		$\alpha + \beta$-Phasen.		
13	431	84·9	+ 5	511 bis 543
13	427	85·0	5	512 „ 543
13	425	85·0	7	511 „ 543
13	421	85·1	3	512 „ 543
	Mittel:	85·0	+ 5	
		Stabil $t > 453°$.		

Potential des Elements

$Zn_{fest} \mid (Li, Rb, Zn)\,Cl \mid (Zn, Cu)_{fest}$

Versuch	Atompromille Zn	E mV	$dE:dt$ $\frac{\mu V}{Grad}$	Gemessen zwischen
		$\varepsilon + \eta$-Phasen.		
		E_{400}		
2	947	0·7	+ 3	334 bis 412
2	908	0·7	3	334 „ 412
2	870	0·7	4	334 „ 412
	Mittel:	0·7	+ 3	
		ε-Phase.		
2	851	2·9	+ 8	334 bis 412
1	843	4·7	7	333 „ 414
1	833	6·8	5	333 „ 414
1	812	9·8	5	333 „ 414
1	790	13·7	4	333 „ 414
		$\gamma + \varepsilon$-Phasen.		
3	758	16·6	+ 7	356 bis 398
3	748	16·6	7	356 „ 398
3	730	16·7	9	356 „ 398
3	728	16·7	11	356 „ 398
	Mittel:	16·7	+ 9	

Einige Versuche mit α-Legierungen ergaben keine reproduzierbaren Werte. Es scheint, dass die Diffusion in den Legierungen von diesem Typus bedeutend schlechter ist, als bei den anderen Kristallarten, auch bei gleichem Abstand vom Schmelzpunkt.

In der folgenden Tabelle sind die Differenzen der Temperaturkoeffizienten bei fester und flüssiger Zinkelektrode zusammengestellt.

Differenz der Temperaturkoeffizienten bei fester und flüssiger Standardelektrode.

Legierungs-elektrode		Standardelektrode fest	Standardelektrode flüssig	Differenz
ε	843	+ 7	− 50	57
	833	5	55	60
	812	5	55	60
	790	4	56	60
$\gamma + \varepsilon$	758	7	48	55
	748	7	49	56
	730	9	48	57
	728	11	48	59

Mittelwert: 58 μV/Grad

Der Mittelwert 58 μV/Grad ergibt, mit 46126 cal/ int. Volt multipliziert, die Schmelzentropie 2·68 Entropieeinheiten pro Grammatom. Hieraus findet man die Schmelzwärme 1860 cal/Atom oder 28·4 cal/g. Die Unsicherheit dieses Wertes rührt von der mangelnden Kenntnis der spezifischen Wärmen her, deren Einfluss bei dieser Berechnung völlig vernachlässigt ist.

Aus dem Verlauf der Potentiale ist das Zustandsdiagramm Fig. 1 hergeleitet. Es ist mit demjenigen von Bauer und Hansen[1]) fast identisch. Die linke Grenze der γ-Phase neigt aber nach links, wie bei Jitsuka[2]). Die Grenze der α-Phase ist nicht gemessen, sondern der alte Verlauf angenommen. Die rechte Grenze der β-Phase soll weiter unten behandelt werden. Die Umwandlung von $\beta + \gamma$ fand ich bei 460°, den Zerfall der δ-Phase bei 562°. Die δ-Phase selbst wurde nicht gemessen, aber aus den tabellierten Daten kann erschlossen werden, dass die δ-Phase von 735 $^0/_{00}$ Zink in γ von 690 und ε von 762 zerfällt, und zwar mit einer Wärmetönung von 195 cal/Atom. Wie diese Berechnung ausgeführt wird, wurde schon früher auseinandergesetzt[3]). Die Umwandlungswärme $\beta - \beta'$ wird zu etwa 87 cal/Atom

[1]) Bauer und Hansen, Mitt. Materialprüf., Nr. 4. 1927. [2]) Jitsuka, Mem. Coll. Sci. Kyoto (A) 8, 179. 1925. [3]) Arne Ölander, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 120. 1933.

gefunden, wo sich umwandelndes $\beta-\beta'$ von $485^0/_{00}$ Zink im Gleichgewicht mit $582^0/_{00}$igem γ befindet. Die η-Phase wurde nicht gemessen, weil die langsame Änderung des Potentials mit der Zusammensetzung keine besonders genaue Bestimmung der Löslichkeitsgrenze

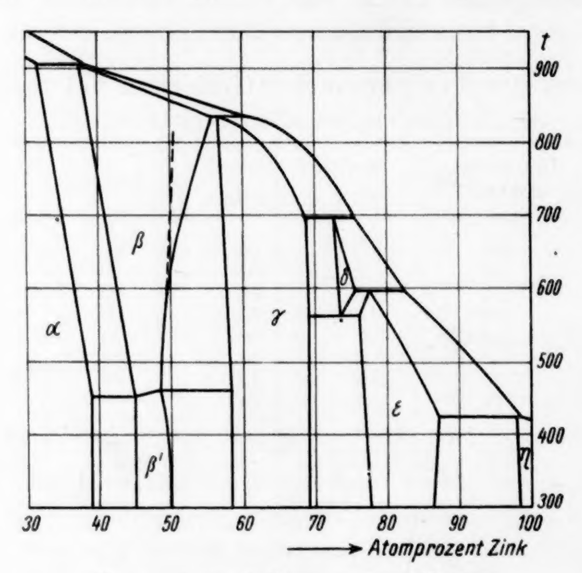


Fig. 1. Zustandsdiagramm von Messing.

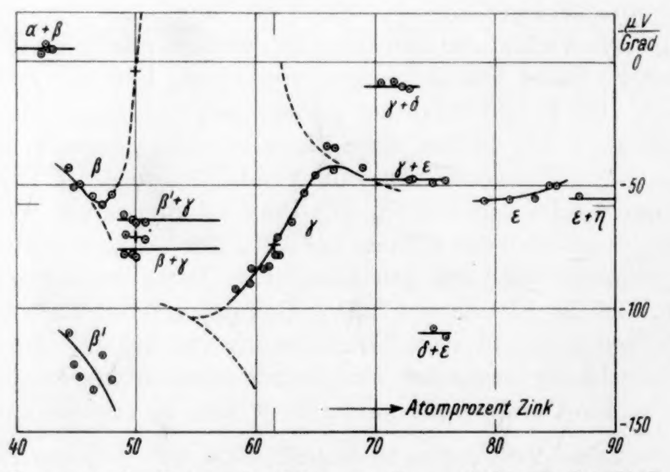


Fig. 2. Temperaturkoeffizient des Elements $Zn_{\text{flüssig}}$ | $(Li, Rb, Zn)Cl$ | $(Zn, Cu)_{\text{fest}}$ in Mikrovolt pro Grad.

zulässt. Das Potential 0·7 mV des $\varepsilon+\eta$-Gebiets entspricht einer Zinkaktivität von 0·978. Die Grenze der η-Phase ist in BAUER und HANSENS Diagramm etwa 0·980. Somit ist der Aktivitätskoeffizient von Zink bei dieser Zusammensetzung 0·998, oder innerhalb der Versuchsfehler gleich der Einheit.

In der ε-Phase sind die Atome ohne Zweifel ungeordnet, während die γ-Phase bei der Zusammensetzung Cu_5Zn_8 geordnet ist. Die gestrichelten Kurven der Fig. 2 geben an, wie der Temperaturkoeffizient verlaufen würde, wenn keine Atome dieser Phase fehlplaziert wären[1]). Die fehlplazierten Atome bewirken den Verlauf der experimentellen Kurve, die sich an den beiden gestrichelten anschliesst, und zwar geschieht der Anschluss rechts bei etwa 68 % und links bei etwa 54 % Zink. Die gestrichelten Kurven sind nach den loc. cit. gegebenen Formeln berechnet, wobei deren Nullpunkt bei -74 μV/Grad gelegt ist. (Genau genommen ist dieser Wert nicht ganz konstant, er dürfte rechts etwas höher liegen. Dies bewirkt eine kleine Verzerrung der Kurven; wir wollen dies vorläufig vernachlässigen.) Aus der Kurve lässt sich die „Unordnungsentropie" berechnen, d. h. die Entropie, die von den fehlplazierten Atomen herrührt, und zwar in folgender Weise:

Aus der Annahme, dass bei 68 % Zink $^8/_{13}$ der Gitterplätze mit Zink besetzt sind und eine regellose Mischung von Kupfer- und Zinkatomen die übrigen Plätze ausfüllen, ergibt sich der Mischungsterm der Entropie dieser Legierung zu 0·346 Entropieeinheiten pro Atom oder 7·50 μV/Grad · 46126 cal/Volt. Hieraus erhält man die Unordnungsentropie durch Integration in dieser Weise[2]): Bei 67 % ist der Temperaturkoeffizient -42 μV/Grad, somit der Mischungsterm bei 66 %: $7·50-(74-42-7·5)\frac{2}{32}=5·97$ μV/Grad. Bei 65 % ist der Koeffizient -46 μV/Grad, somit die Entropie bei 64 % $5·97-(74-46-6·0)\frac{2}{34}$ $=4·68$ μV/Grad. In dieser Weise erhält man für 61·54 % Zink ($=^8/_{13}$) den Wert 4·2 μV/Grad. Von der linken Seite aus erhält man etwa 5·0 μV/Grad. Den Mittelwert 4·6 multiplizieren wir mit 46126 cal/Volt und erhalten so die Unordnungsentropie 0·21 Entropieeinheiten, die also ein Mass für die Zahl der fehlplazierten Atome darstellt. Die Unordnung des γ-Messing ist somit etwa gleich gross wie die der γ-Cd_8Ag_5.

---

[1]) Siehe ÖLANDER, loc. cit. [illegible] In der ersten Formel S. 116 lies: $\frac{p}{p+q}$ statt $\frac{q}{p+q}$. [2]) Vgl. loc. ci[illegible]

Wir wollen nun die β-Phasen untersuchen. Röntgenographische Untersuchungen haben bekanntlich ergeben, dass beide ein raumzentriert kubisches Gitter haben, aber der Unterschied der zwei Phasen ist nicht klargelegt, weil die beiden Atomarten Kupfer und Zink beinahe dasselbe Streuungsvermögen für die Röntgenstrahlen besitzen. Oft wird angenommen[1]), dass die Hochtemperaturphase β eine ungeordnete Verteilung der Atome besitzt, während die Niedertemperaturphase β' Caesiumchloridstruktur besitzt. Man findet eine gewisse Stütze für diese Annahme in der Analogie mit den Legierungen *CuAu*, Cu_3Au[2]) sowie *AgZn*[3]).

Auch wurde die Vermutung ausgesprochen, dass es sich durchaus nicht um eine Atomumlagerung handelt[4]), sondern nur um einen Elektroneneffekt[5]), in thermischer Hinsicht der magnetischen Umwandlung des Eisens analog. Auch kann man nicht von der Möglichkeit absehen, dass beide Phasen geordnet sind, aber verschiedene Verteilungen der Atome im kubischen Gitter besitzen.

Wenn die β-Phasen auf beiden Seiten der Zusammensetzung *CuZn* existierten, würden vorliegende Messungen die Fragen nach Ordnung oder Unordnung sicher entscheiden; weil diese Phasen bei den für die Messung zugänglichen Temperaturen (bei höherer Temperatur verflüchtigt sich das Zink von der Oberfläche) nur auf der kupferreicheren Seite existieren, werden die Verhältnisse nicht so völlig geklärt, als zu wünschen wäre.

Die Untersuchung von *AuCd*[6]) zeigt, wie die Verhältnisse liegen, wenn die Phase geordnet ist. Links hat der Temperaturkoeffizient Werte um $-60\ \mu$V/Grad, und steigt rechts bis etwa $+60$ (feste Standardelektrode vorausgesetzt). Wenn im Messingsystem die β'-Phase auch geordnet wäre und einen Unordnungsgrad derselben Grössenordnung besässe (was man früher Dissoziationsgrad der Verbindung *CuZn* nannte), würden wir wegen deren kleinen Existenzgebiets erwarten, dass in diesem nur die kleineren Koeffizienten zu beobachten sind, was auch tatsächlich zutrifft. In der Fig. 2 ist die theoretische Kurve eingezeichnet; ihr Nullpunkt ist bei $-71\ \mu$V/Grad (flüssige Standardelektrode, für feste -13) gelegt. Die β'-Phase ist nur in einem

---

[1]) Tammann und Heusler, Z. anorg. Ch. **158**, 349. 1926. [2]) Johansson und Linde, Ann. Physik (4) **78**, 439. 1925. [3]) Straumanis und Weerts, Metallwirtschaft **10**, 919. 1931. [4]) Matsuda, Sci. Rep. Tōhoku Teikoku Daigaku, Sendai **11**, 223. 1922. [5]) Geiss und van Liem[illegible] Z. Metallk. **18**, 216. 1926. [6]) Ölander, J. Am. chem. Soc. **54**, 3819, Fig. 3. 1932.

kleinen Temperaturintervall gemessen und die Werte haben ziemlich grosse zufällige Fehler, daher die grosse Streuung der Punkte. Man kann deshalb nicht entscheiden, ob die Kurve bei 50% steigt; der Anfang dieser Krümmung würde es ermöglichen, den Unordnungsgrad zu schätzen. Jedenfalls spricht die Lage der Kurve für die Ordnung der Atome in dieser Phase.

Die β-Phase der $AgCd$-Legierung[1]) ist sicherlich ungeordnet, denn der Temperaturkoeffizient ändert sich nicht sprunghaft bei 50%. Er hat Werte um etwa $+50$ μV/Grad (feste Cadmiumelektrode). Das β-Messing hingegen hat Werte von 0 bis $+14$ μV/Grad. Es ist nun bedauerlich, dass diese Phase sich nicht bei zinkreicheren Zusammensetzungen messen lässt, weil bei den zu deren stabile Existenz nötigen Temperaturen das Zink von der Oberfläche entweicht. Ist sie ungeordnet, ist zu erwarten, dass bei zinkreicheren Zusammensetzungen der Temperaturkoeffizient noch etwas kleiner wird. Ist sie dagegen geordnet, liegen die Punkte $Zn = 444$ bis 462 auf dem fallenden Ast und man hat noch den Beginn des aufsteigenden Astes gemessen. Der Nullpunkt der theoretischen Kurve liegt dann bei -4 (flüssig) oder $+54$ (feste Standardelektrode) μV/Grad. Die Versuchsfehler sind bedeutend kleiner als bei der β'-Phase, weil die Messungen über einen grösseren Temperaturbereich ausgedehnt werden könnten.

Die rechte Grenze des β-Gebiets bei 460° liegt bei etwa 485‰ Zink. In dieser Phase ändert sich das Potential 3·2 mV pro Prozent. Der Temperaturkoeffizient des $\beta+\gamma$-Gebiets ist -76 μV/Grad und der des rechten Endes des β-Gebiets -54. Es hat sich bisher gezeigt, dass diese Koeffizienten über grosse Temperaturintervalle sehr konstant sind. Die Neigung der rechten Grenze des β-Gebiets berechnet sich gemäss der Formel $\frac{dt}{dn} = -\Delta\frac{dE}{dn} : \Delta\frac{dE}{dt}$ zu 145° pro Prozent, und ist in Fig. 1 in dieser Weise gezogen.

Ist nun die β-Phase ungeordnet, sinkt der Temperaturkoeffizient ihres rechten Endes bei höherer Temperatur, wenn dieses Ende nach rechts wandert, und deshalb wird die Phasengrenze hier noch etwas steiler verlaufen.

Hat diese Phase statt dessen geordnete Struktur, steigt der Temperaturkoeffizient bei der Phasengrenze schnell, wenn diese der Zusammensetzung 50% heranrückt, und zwar bis zu Werten von etwa $+40$ oder 50 μV/Grad bei 53% Zink. Dies bewirkt, dass die Neigung

[1]) Ölander, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 107. 1933.

der Phasengrenze obiger Formel gemäss sinkt, wenn sie der 50%igen Zusammensetzung durchgeht, und zwar bis etwa 27° pro Prozent.

In diesem Falle sollte also die Phasengrenze sich krümmen und bei höherer Temperatur nicht so steil verlaufen als bei niedrigerer. In der Tat zeigen die meisten Untersuchungen auf diesem Gebiet eine mehr oder weniger gekrümmte Linie, und zwar geht die Krümmung eben in der geforderten Richtung[1]). Nur eine röntgenographische Untersuchung von OWEN und PICKUP[2]) ergibt eine Phasengrenze, die noch etwas links von der in Fig. 1 gestrichelten Linie fällt. Inzwischen hat A. JOHANSSON[3]) röntgenographisch eine Phasengrenze gefunden, die weit besser mit der gewöhnlichen und hier ausgezogenen Kurve übereinstimmt.

Vorliegende Potentialmessungen scheinen also, mit den früheren Messungen dieser Phasengrenze verglichen, auf die geordnete Struktur zu deuten. Weil die direkte röntgenographische Bestätigung ausgeschlossen ist, wollen wir nach weiteren Indizien suchen.

Der Temperaturkoeffizient des Zweiphasengebiets $\beta +$ Schmelze hat offenbar einen grossen positiven Wert, weil die Soliduskurve des β so flach verläuft, und zwar von der Grössenordnung $+800\ \mu V$/Grad. Die Formel ergibt, dass die Soliduskurve rechts von 50% etwas steiler verlaufen soll als links. BAUER und HANSEN (loc. cit.), die die Ergebnisse einer grossen Zahl von Autoren zusammengearbeitet haben, ziehen in der Tat ihre Kurve in dieser Weise. Dies hat natürlich wegen der grossen Unsicherheit keinen Wert als positiver Beweis, aber es zeigt, dass die Annahme von geordnetem β nicht auf diesem Punkt scheitert.

Es gibt noch nur ein Zeichen für die Ordnung oder Unordnung der Atome, nämlich die elektrische Leitfähigkeit. MATSUDA[4]) hat diese Grösse gemessen von Zimmertemperatur bis 600°. Im Falle geordneter Struktur pflegt der elektrische Widerstand ein Minimum bei 50% zu besitzen, im Falle der Unordnung nicht. Nun findet MATSUDA tatsächlich eine grössere Leitfähigkeit, je näher die Zusammensetzung der β-Phase an 50% ist. Das Minimum (oder besser gesagt halbe Minimum) ist ziemlich flach, wird aber bei höherer Temperatur aus-

[1]) Siehe Zusammenstellung bei BAUER und HANSEN, loc. cit. [2]) OWEN und PICKUP, Pr. Roy. Soc. (A) **137**, 397. 1932. [3]) Ich verdanke Herrn Prof. Dr. ARNE WESTGREN die Mitteilung dieses noch nicht veröffentlichten Ergebnisses. [4]) MATSUDA, Sci. Rep. Tōhoku Teikoku Daigaku, Sendai **11**, 223, Fig. 40. 1922.

gesprochener. Auch diese Ergebnisse stehen besser im Einklang mit der Annahme geordneter β-Phase als mit ungeordneter.

Wir haben also überwiegende Zeichen dafür gefunden, dass die β-Phase wirklich geordnet ist. Es ist äusserst unwahrscheinlich, dass die Niedertemperaturphase β' ungeordnet wäre. Es ist ja nicht völlig ausgeschlossen, dass die beiden Phasen verschiedene, aber in beiden Fällen geordnete Verteilungen der Atome besitzen, aber es dürfte doch wahrscheinlicher sein (unter anderem mit Rücksicht auf die Tatsache, dass ein Einkristall von β' unbeschädigt bleibt, wenn er über 470° erhitzt wird), dass es sich durchaus nicht um eine Atomumlagerung handelt, sondern nur um eine äussere Elektronenumlagerung, die keine andere Einwirkung auf das Gitter als eine kleine Ausdehnung hat, gewissermassen der CURIE-Transformation des Eisens analog.

Nehmen wir also an, dass die β-Phase Caesiumchloridstruktur hat. Dann ist die Verlängerung der Temperaturkoeffizientenkurve anzunehmen, die in Fig. 2 gestrichelt ist. Hieraus lässt sich, wie früher angegeben, die Unordnungsentropie herausintegrieren, und zwar bekommt man den Wert 0·115 Entropieeinheiten für ein Atom, d. h. $^1/_2 CuZn$. In diesem Falle ist es möglich, den Unordnungsgrad des Kristallgitters zu berechnen, ganz wie dies bei $AuCd$ geschah, weil der Elementarkubus nur zwei Atome enthält und die Zahl der Kuben mit zwei fehlplazierten Atomen vernachlässigt werden kann.

Ist nämlich der Bruchteil der fehlplazierten Kupferatome, die in einer Legierung von genau 50% vorkommen, gleich x, so ist die Zahl der fehlplazierten Zinkatome auch x. Dann enthält 1 gMol $CuZn$ x Elementarkuben von der Zusammensetzung $CuCu$, ebensoviele von der Zusammensetzung $ZnZn$ und $1-2x$ normale $CuZn$, weil die Kuben mit zwei Fehlatomen $ZnCu$ vernachlässigt werden können. Dann gilt für die Unordnungsentropie:

$$S = R \cdot [x \cdot \log x + x \cdot \log x + (1-2x) \log (1-2x)] = 2 \cdot 0{\cdot}115,$$

und diese Gleichung hat die Wurzel $x = 0{\cdot}0104$. Demgemäss ist also bei der genauen Zusammensetzung $CuZn$ etwa 1·0% der Metallatome fehlplaziert.

Zusammenfassung.

Das Potential des Elements $Zn \mid (Li, Rb, Zn)Cl \mid (Zn, Cu)_{\text{fest}}$ und dessen Temperaturkoeffizient wurde für 46 Legierungselektroden bei Temperaturen zwischen 333° und 626° gemessen.

Das Zustandsdiagramm von BAUER und HANSEN wurde (bis auf die Neigung der γ-Phasengrenze) vollständig bestätigt.

Der Aktivitätskoeffizient des Zinks in der η-Phase wurde innerhalb der Versuchsgenauigkeit gleich der Einheit gefunden.

Die γ-Phase hat die geordnete Struktur Cu_5Zn_8.

Die β-Phase hat allem Anschein nach geordnete Struktur sowohl oberhalb wie unterhalb der β-Messingumwandlung. Es wurde geschätzt, dass eine solche Legierung von der genauen Zusammensetzung *CuZn* einen Unordnungsgrad von etwa 1·0% besitzt.

Die Umwandlungswärmen der β- und δ-Phasen wurden berechnet.

Die Schmelzwärme des Zinks wurde zu 28·4 cal/g gefunden.

Kupfer wurde in salpetersaurer Lösung jodometrisch nach BRUHNS (in Gegenwart von Rhodanid) titriert, nachdem die Lösung mit Harnstoff versetzt war.

Kopenhagen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Stockholm, Institut für allgem. und anorgan. Chemie der Universität.

Bemerkung zu der Arbeit: „Über die Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen" von Á. v. Kiss[1]).

Von

Adolf Parts.

(Eingegangen am 9. 1. 33.)

Die Angriffe von Á. v. Kiss gegen den Verfasser in der Arbeit, auf die sich diese Bemerkung bezieht, werden als unberechtigt zurückgewiesen.

In der Arbeit von Á. v. Kiss wird Stellung genommen zu einer Arbeit des Verfassers[2]), in der unter anderem auch die Neutralsalzwirkung auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen untersucht wurde. Da in der Arbeit von Á. v. Kiss Behauptungen widerlegt werden, die ich nicht aufgestellt habe, und auch meine Arbeit nicht ganz richtig interpretiert wird, bin ich leider gezwungen, zur Berichtigung Folgendes zu sagen:

Die Arbeiten von v. Kiss und Bruckner[3]) und v. Kiss und Bossányi[4]) werden in meiner Arbeit folgenderweise erwähnt: ,,Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die sich in den Arbeiten dieser Autoren finden, stimmen aber miteinander nicht überein, ganz abgesehen davon, dass die Absolutwerte der Konstanten in beiden Arbeiten verschieden sind." Ich habe also kein Gewicht darauf gelegt, dass die Absolutwerte der Konstanten bei ein und derselben Konzentration der zugefügten Neutralsalze in beiden Arbeiten verschieden sind. Was mir unverständlich erschien, war die Tatsache, dass die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten in beiden Arbeiten sich von Fall zu Fall unregelmässig änderten. Um das zu zeigen, habe ich die Tabelle 1 zusammengestellt. In der ersten Spalte ist dabei das zugefügte Neutralsalz verzeichnet, in der zweiten bzw. dritten findet man die prozentuale Abweichung der Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten der ersten[3]) und zweiten[4]) Arbeit von v. Kiss und Mitarbeiter bei 1 norm. und 2 norm. Salzzusatz. Dabei

---

[1]) Á. v. Kiss, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 290. 1932. [2]) A. Parts, Acta Comm. Univ. Tartuensis (A) **18**, II. 1929. [3]) Á. v. Kiss und V. Bruckner, Z. physikal. Ch. **128**, 71. 1927. [4]) Á. v. Kiss und I. Bossányi, Z. physikal. Ch. **134**, 26. 1928.

habe ich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in 2 norm. NH_4NO_3-Lösung der Berechnung zugrunde gelegt. Wie man sieht, beträgt die maximale Differenz in den Konstanten 18%. v. Kiss[1]) erklärt die Abweichungen durch verschiedene Konzentration der benutzten Reaktionsteilnehmer in beiden Arbeiten, was ich übersehen haben soll. Man findet aber in der Arbeit von v. Kiss und Bossányi[2]) keine Angabe über die Konzentration der Reaktionsteilnehmer. Übrigens sehe ich auf keine Weise ein, wie eine konsequente Veränderung der Konzentration der Reaktionsteilnehmer die Geschwindigkeitskonstanten in so unregelmässiger Weise beeinflusst.

Tabelle 1.

	1 norm.	2 norm.
KCl	2%	16%
$NaCl$	12%	13%
$LiCl$	18%	14%
KNO_3	8%	—
NH_4NO_3	—	0%
$NaNO_3$	6%	—
$Mg(NO_3)_2$	9%	8%
Na_2SO_4	9%	—
$MgSO_4$	15%	—

Die Neutralsalzregel von G. Grube und G. Schmid[3]) ist für das Konzentrationsbereich 1 norm. bis 6 norm. des zugefügten Salzes aufgestellt worden. Ich habe ausdrücklich darauf hingewiesen, dass ich die Reaktion in diesem Konzentrationsbereich auf die Gültigkeit der Neutralsalzregel untersuche. Die Regel fordert einen linearen Zusammenhang zwischen den Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten und der Konzentrationen des zugefügten Neutralsalzes. Um einen linearen Zusammenhang zu beweisen, braucht man mindestens drei Punkte, welche Bedingung ich auch immer erfüllt habe. Nach meinen Messungen ist die Neutralsalzregel für $MgSO_4$- und $MgCl_2$-Zusätze erfüllt, nicht bei anderen Zusätzen. Deshalb habe ich auch in meiner Arbeit gesagt, dass die Grube-Schmidsche Gleichung (die den Inhalt der Neutralsalzregel formelmässig ausdrückt) in dem

---

[1]) Á. v. Kiss, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 290. 1932. [2]) Á. v. Kiss und I. Bossányi, Z. physikal. Ch. **134**, 26. 1928. [3]) G. Grube und G. Schmid, Z. physikal. Ch. **119**, 19. 1926.

Konzentrationsbereich 1 norm. bis 6 norm. des zugefügten Neutralsalzes allgemein nicht gültig ist. Eine Behauptung, dass die erwähnte Neutralsalzregel in den Lösungen von 2 norm. Salzzusätzen an ungültig ist, findet man in meiner Arbeit nirgends, wohl kann man aber das entgegen der Behauptung von Á. v. Kiss aus den Zahlen der Tabelle 4 seiner eigenen Arbeit[1]) durch eine einfache Rechnung[2]) klar ersehen.

---

[1]) Á. v. Kiss und I. Bossányi, Z. physikal. Ch. **134**, 26. 1928. [2]) Dabei muss man die Notiz auf S. 291 in Á. v. Kiss (Z. physikal. Ch. (A) **160**, 290. 1932) beachten.

Tartu, Laboratorium für physikalische Chemie der Universität.

Bücherschau.

Lehrbuch der Metallkunde, von G. Tammann. Vierte erweiterte Auflage. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1932. Preis M. 48.—.

Die dritte Auflage des Lehrbuchs der Metallkunde war im Jahre 1923 erschienen. Die ausserordentlichen grossen Fortschritte auf allen Gebieten der Metallkunde in den letzten 10 Jahren haben es mit sich gebracht, dass diese Auflage bei vielen Fragen nicht mehr dem heutigen Stande der Erkenntnisse gerecht werden konnte. Die neue Auflage füllt diese stark fühlbar gewordene Lücke aus.

Die erste Auflage des Buches von G. Tammann aus dem Jahre 1914 hatte ausser der Behandlung der Gleichgewichtslehre auf thermodynamischer Basis in der Hauptsache die Behandlung des Problems der plastischen Formänderungen der Metalle zur Aufgabe. Damals galt es, hierfür die ersten systematischen Grundlagen zu schaffen, nachdem hierüber, ausser Tammann, Ewing und Rosenhain in England und E. Heyn in Deutschland gearbeitet hatten. Heute ist jenes Problem im Zusammenhang mit seinen Begleiterscheinungen, als welche auch die Rekristallisation zu nennen ist, zu einem weit verzweigten Wissensgebiet geworden. Dasselbe gilt auch für viele andere Teilgebiete der Metallkunde. Auf den meisten Gebieten hat der Verfasser grundlegend und richtunggebend gearbeitet, und zwar zeichnen sich diese Arbeiten, wie das überhaupt für G. Tammann charakteristisch ist, durch eine grosse Vielseitigkeit der Methoden und Gesichtspunkte aus. Diese Vielseitigkeit hat ihn zu einer Beherrschung des Gesamtgebiets der Metallkunde geführt, wie sie einzig in ihrer Art ist. In dieser Vielseitigkeit liegt auch zu einem grossen Teil das Lehrreiche und Anregende des Tammannschen Buches.

Die Schwäche der Metallkunde als Wissenschaft besteht darin, dass sie in sehr vielen Fällen nicht in der Lage ist, quantitative Theorien zu geben, sondern dass die theoretischen Zusammenhänge meistens nur qualitativen Charakter haben. Eine Folge hiervon ist, dass die Prüfbarkeit der theoretischen Ansätze sehr erschwert ist. Über die meisten Fragen gibt es mehrere widersprechende Ansichten, über deren Richtigkeit oder Unrichtigkeit mangels quantitativer Prüfungsmöglichkeiten nicht bindend entschieden werden kann. Eine gesicherte objektive, wahre Theorie gibt es in der Metallkunde viel weniger als in exakteren Wissenschaften. Dieser Zustand spiegelt sich natürlich auch im Buch von Tammann wider. Es kann und soll auch gar nicht ein Lehrbuch in dem Sinne sein, wie es die Lehrbücher der Physik sind, sondern es gibt die Metallkunde so wieder, wie sie sich G. Tammann vorstellt. Dieses Bild mag in vielen Teilen noch nicht abgeschlossen oder subjektiv sein. Aber es fusst auf dem gesamten reichen Forschungsleben des Verfassers und ist schon dadurch ungemein lehrreich und anregend.

G. Tammann ist von Anfang an ein Verfechter der atomistischen Denkweise gewesen. In der Zeit, als Roozeboom seine Theorie der heterogenen Gleichgewichte schuf, arbeitete G. Tammann über die Gesetze der Kernbildung und der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit, also über atomistische Fragen bei heterogenen Systemen. Auf vielen anderen Gebieten hat er immer wieder die atomistische Betrachtungsweise in den Vordergrund gerückt, so z. B. in der Frage der Angreifbarkeit der Mischkristalle durch chemische Agenzien (Resistenzgrenzen). Er ist in dieser

Beziehung oft bahnbrechend gewesen. Diesen Charakter spiegelt auch sein Lehrbuch der Metallkunde wieder. Aber, wenn das atomistische Problem fast überall gegenüber dem rein thermodynamischen in den Vordergrund gerückt wird, so enthält sich doch G. Tammann genauerer hypothetischer atomistischer Vorstellungen. In diesem Zusammenhang ist er der Vorgänger der heute arbeitenden jüngeren Generation, die, fussend auf den Fortschritten der allgemeinen physikalischen Atomistik, sie auch für die Gewinnung detaillierterer Bilder über die Vorgänge in Metallen zu verwerten sucht. Jeder moderne Atomistiker, der heute über Probleme der Metallkunde arbeitet, muss deshalb auf Tammanns Forschungen fussen, muss Tammanns Buch zu Hilfe nehmen. Denn dort findet er die wichtigsten experimentellen Ansätze und die ersten theoretischen Richtlinien für die meisten Probleme.

Trotz einer enormen Zunahme des Inhalts gegenüber der ersten Auflage ist der Umfang der vierten Auflage nicht sehr wesentlich gestiegen. Das konnte nur dadurch erreicht werden, dass die Darstellung knapp gehalten wurde. Dass hierbei nicht die Möglichkeit bestand, die verschiedenen theoretischen Ansätze eingehend zu diskutieren, sondern dass G. Tammann sich darauf beschränken musste, das Eigene zu bringen, ist meistens kaum ein Verlust; zu bedauern ist, dass auch die Darstellung des Tatsachenmaterials aus diesem Grunde hier und da recht knapp und deshalb etwas schwer lesbar geworden ist.

Es wurde eben angedeutet, dass die Theorie der Metallkunde noch durchaus im Stadium des Skizzenhaften ist. Dieser Umstand muss sich auch in Tammanns Buch bemerkbar machen. Es sind meistens neue Fragestellungen und Ansätze zu ihrer Beantwortung nebst ihrer ersten experimentellen Kontrolle, die sein Buch bringt. Gerade dadurch wird es ungemein fruchtbar und lehrreich. Es entfaltet die Problematik der Metallkunde in ihrem ganzen Reichtum, wie sie Tammanns Geist entspringt. In diesem Zusammenhang wird das Buch von G. Tammann eine ähnliche Bedeutung gewinnen, wie es das alte Lehrbuch der anorganischen Chemie des ehrwürdigen Mendelejeff hatte. Bekanntlich pflegten viele junge Forscher, die in Verlegenheit wegen Forschungsproblemen waren, sie aus den Textanmerkungen seines Buches zu holen, die, mit geistreicher Kühnheit geschrieben, die reichste Anregung zu neuen Forschungen gaben. So kann auch das Buch von G. Tammann die Anregungsquelle der Forschung beinahe einer ganzen Generation werden. G. Tammann ist immer ein Meister in der Erfindung neuer Fragen an die Natur gewesen.

Es erübrigt sich, auf das Einzelne einzugehen. Der sich für Metallkunde oder für alle Gebiete, die mit ihr verwandt sind, Interessierende wird im Buch von Tammann über alle wichtigen Fragen Neues und Lehrreiches finden, über das eine Teilgebiet natürlich mehr, über das andere weniger, je nach dem Stande der Forschung und je nach G. Tammanns Einstellung zu ihnen. Die Darstellung ist knapp und klar; in kurzen wuchtigen Sätzen, ohne Wenn und Aber und ohne Erschwerung durch zu viele Nebenbetrachtungen schreitet sie dahin, und erfordert in ihrer Art ein sehr eingehendes Studium. Denn diese kurzen Sätze enthalten oft einen grossen Reichtum an gedanklichen Zusammenhängen, auf die nicht eingegangen wird und die sich der Leser durch längere sorgfältige Überlegungen klar machen muss. Aber diese Schwierigkeit liegt nirgends in einer abstrakten Darstellungsweise, wie Tammanns Denkweise ja auch ausgesprochen konkret ist, sondern in ihrem gedrängten Gedankenreichtum. *Masing.*

Dizionario di Chimica generale e industriale. Chimica agraria, biologica, bromatologica, farmaceutica, geologica, mineralogica, technologica, tossicologica. Von Prof. Dr. Michele Giua und Dr. Clara Giua-Lollini. Bd. I, 1083 Seiten mit 28 Tafeln und 565 Figuren. Unione Tipografica-Editrice Torinese, Torino 1933.

Wie schon der Untertitel zeigt, handelt es sich bei dem vorliegenden Werke um eine Art chemisches Handwörterbuch, welches den grössten Teil des ganzen chemischen Wissensgebietes umfassen soll. Unsere deutsche Literatur besitzt wohl die grossen Enzyklopädien von Ullmann, Muspratt und Dammer, welche hauptsächlich die technologische Seite behandeln, andererseits haben wir die grossen anorganischen Handbücher von Gmelin und von Abegg und den organischen Beilstein. Im vorliegenden Werke wird aber der Versuch gemacht, dies alles zusammen mit noch anderen angrenzenden Wissensgebieten in einem grossen Wörterbuch zu vereinigen, wie es bisher in keinem Lande der Welt existiert. Gewiss ein gewaltiges Unternehmen, besonders wenn man bedenkt, dass die ganze Leistung von den beiden Herausgebern allein vollbracht wird. Und doch, wenn man den vorliegenden ersten Band genauer durchsieht, muss man bekennen, dass der Versuch gut gelungen ist.

Der erste Band umfasst die Buchstaben A bis E, das ganze Werk wird also mindestens fünf Bände von je 1000 Seiten umfassen.

Um dem Leser anzudeuten, was das Werk bietet, sollen aus dem reichen Inhalt nachstehend einzelne Dinge herausgegriffen werden. Das Werk bringt z. B. auch eine grössere Anzahl Biographien mit Bildnissen von bekannteren Chemikern, darunter unter anderem auf der ersten Seite gleich das Bild des den Lesern dieser Zeitschrift wohlbekannten Prof. Abegg. Beim Durchblättern fällt sofort die starke Betonung der organischen Chemie auf; zahllose organisch-chemische Körper sind nach ihrer Herstellung und Eigenschaft mit den nötigen Literaturangaben beschrieben. Sehr erfreulich sind eine grosse Anzahl ganzseitiger, meist sehr schöner klarer Schnittzeichnungen oder Abbildungen von technischen Apparaturen und Verfahren, dabei vielfach andere, als wir sie aus deutschen Enzyklopädien kennen. Hingewiesen sei in dieser Beziehung auf die Abschnitte unter dem Stichwort „Acido“, wo neben einer Unzahl anorganischer und namentlich organischer Säuren grössere Aufsätze der Herstellung der Säuren der chemischen Grossindustrie (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Borsäure) gewidmet sind. Aber auch andere Dinge, wie Akkumulatoren, Trink-, Mineral- und Abwässer, Kriegskampfgase (sehr ausführlich), Mineralien, Kristallographie, Farbstoffe, Ostwaldsche Farbenlehre, Fasern, Bier, Metalle, Sprengstoffe, chemische Elemente, chemische Gleichgewichte usw. sind ziemlich eingehend behandelt.

Eine gute Auswahl der Abbildungen, kurze, knappe und klare Fassung des beschreibenden Textes, sehr reichliche Literaturhinweise sind Vorzüge dieses ersten Bandes des Gesamtwerkes. Das Werk ist auf jeden Fall ein schönes Dokument der jungen aufblühenden chemischen Wissenschaft in Italien. *B. Neumann.*

Eingegangene Bücher.

BARY, PAUL, Les Colloides, leurs gelées et leurs solutions. 586 Seiten. (Dunod, Paris 1933.)

BECKER, KARL, Hochschmelzende Hartstoffe und ihre technische Anwendung. 227 Seiten. (Verlag Chemie, Berlin 1933.) Geb. M. 21.—.

BORN-SAUTER, Moderne Physik. 272 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1933.) Brosch. M. 18.—, geb. M. 19.50.

BROOKS, H. B. und SPINKS, A. W., A Multi-Range Potentiometer and its Application to the Measurement of small Temperature differences, Research Paper, Nr. 506, Bd. 9, Dezember 1932. S. 782 bis 798. (Bureau of Standards, 1932.) 5 Cents.

DIXON, S. M. und HOGAN, M. A., Measurements of the Kinetic Loads on Colliery Winding Ropes. Safety in Mines Research Board Paper, Nr. 78. 28 Seiten. (Majesty's Stationery Office, London 1933.) 1 s net.

ENGELHARDT, VICTOR, Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. II, Teil 1: Die technische Elektrolyse wässeriger Lösungen. 451 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 42.—, geb. M. 44.—.

EUCKEN-JAKOB, Der Chemie-Ingenieur, Bd. I, Teil 2: Mechanische Materialtrennung. 385 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 36.—, geb. M. 38.—.

Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie. Folge 1: Röntgenographische Beiträge zum Vergütungsproblem, von O. SUMMA. 43 Seiten. (F. und J. Voglrieder, München und Leipzig.) Brosch. M. 3.—.

Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie. Folge 2: Vergütungsuntersuchungen an der Zink—Aluminium-Legierung von der Zusammensetzung Al_2Zn_3, von H. MEYER. 50 Seiten. (F. und J. Voglrieder, München und Leipzig.) Brosch. M. 3.—.

Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie. Folge 7: Ein Beitrag zum Problem der Stahlhärtung, von H. MÜLLER. 66 Seiten. (F. und J. Voglrieder, München und Leipzig.) Brosch. M. 4.50.

Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie. Folge 9: Beitrag zur Kenntnis des Systems Kupfer—Silicium, von KARL SAUTNER. 31 Seiten. (F. und J. Voglrieder, München und Leipzig.) Brosch. M. 3.—.

JELLINEK, KARL, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 1. und 2. Aufl., Bd. IV. Lfg. 3. 890 Seiten. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1933.) Geb. M. 26.—.

MASING, G., Ternäre Systeme. 164 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b.H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 8.30, kart. M. 9.60.

Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Vereinigten Stahlwerke A.-G., Dortmund, Bd. III, Lieferung 2. S. 19 bis 57. (Verlag Stahldruck, Dortmund 1932.) M. 2.20.

Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Vereinigten Stahlwerke A.-G., Dortmund, Bd. III, Lieferung 3. S. 59 bis 80. (Verlag Stahldruck, Dortmund 1932.) M. 1.30.

Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf, herausgegeben von Friedrich Körber. S. 1 bis 305. (Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1932.)

Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten, Sonderheft XXI. 102 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1933.) M. 16.50.

Orton jr., Edward, A Memorial. 70 Seiten. (Engineering Station, Ohio State Univ., Columbus 1932.)

Physikalische Methoden der analytischen Chemie, herausgegeben von W. Böttger, Leipzig. Teil 1: Spektroskopische und radiometrische Analyse. 388 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 34.—, geb. M. 36.—.

Planck, Max, Wege zur physikalischen Erkenntnis. 280 Seiten. (S. Hirzel, Leipzig 1933.) Brosch. M. 6.—, geb. M. 8.—.

Stettbacher, Alfred, Die Schiess- und Sprengstoffe, 2. Aufl. 459 Seiten. (Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1933.) Brosch M. 35.—, geb. M. 36.80.

The Technology Reports of the Tohoku Imperial University Sendai, Japan, Bd. X, Nr. 4. 194 Seiten. (Tohoku Imperial University, Sendai, Japan 1932.)

Thompson, M. R., A Metal-Connected Glass Electrode, U. S. Department of Commerce. Research Paper, Nr. 511, Bd. 9, Dezember 1932. S. 833 bis 853. (Bureau of Standards, 1932.) 5 Cents.

Weckering, Rudolf, Stereophysik oder der Strukturaufbau der Atome und Moleküle. 44 Seiten. (Luxemburgische Verlagsanstalt, Luxemburg 1933.)

Zeiss-Nachrichten, Heft 3. 35 Seiten. (Carl Zeiss, Jena 1933.)

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Autorenregister von Band 164.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Sachregister zu Band 159—164.

Jahreszahlen.

1932: Band 159 bis 162. 1933: Band 163 bis 164.

Druckfehler in den Inhaltsverzeichnissen:

160, IV, Zeile 27 und 476, Zeile 8 lies Glaselektrode statt Gaselektrode.

Autorenregister zu Band 159—164.

Jahreszahlen.

1932: Band 159 bis 162. 1933: Band 163 bis 164.

Besprechungen.

